

SÉRIE A, N° 2.059

N° D'ORDRE :

2.926

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANTOINE COLOMBANI

1^{re} THÈSE. — PROPRIÉTÉS DU NICKEL D'IONOPLASTIE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 Juin 1943 devant la Commission d'examen.

MM. COTTON..... *Président.*

RIBAUD..... } *Examineurs.*
WYART..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1944

SÉRIE A, N° 2.059

N° D'ORDRE :

2.926

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANTOINE COLOMBANI

1^{re} THÈSE. — PROPRIÉTÉS DU NICKEL D'IONOPLASTIE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 Juin 1943 devant la Commission d'examen.

MM. COTTON.....	<i>Président.</i>
RIBAUD.....	} <i>Examineurs.</i>
WYART.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1944

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyens honoraires { M. MOLLIARD,
C. MAURAIN.

Doyen P. MONTEL, *Professeur, Théorie des Fonctions.*

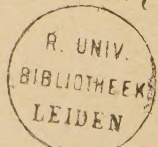
<i>Professeurs honoraires.</i>	{	Léon BRILLOUIN.	G. BERTRAND.	GAULLERY.
		AUGER.	Ch. FABRY.	E. CARTAN.
		DANGEARD.	Léon BERTRAND.	E. BOREL.
		LESPIEAU.	WINTREBERT.	A. COTTON.
		VESSIOT.	DUBOSCQ.	J. DRACH.
		PORTIER.	BOHN.	M. GUICHARD.
		LAPICQUE.	RABAUD.	LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ T Zoologie. L. BLARINGHEM T Botanique. G. JULIA T Analyse supérieure et Algèbre supérieure. C. MAUGUIN T Minéralogie. A. DENJOY T Géométrie supérieure. L. LUTAUD T Géographie physique et Géologie dynamique. G. BRUHAT T Physique. E. DARMOIS T Enseignement de Physique. A. DEMIERNE T Electronique et Radio-activité. L. DUNOYER T Chimie-Physique. M. JAVILLIER T Chimie biologique. Henri VILLAT T Mécanique des fluides et applications. Ch. JACOB T Géologie. P. PASCAL T Chimie générale. M. FRÉCHET T Calcul des probabilités et Physique mathématique. E. ESCLANGON T Astronomie. H. BEGHIN T Mécanique physique et expérimentale. Foch T Mécanique expérimentale des fluides. PAUTHENIER T Electrotechnique générale. De BROGLIE T Théories physiques. CHRÉTIEN Optique appliquée. PRENANT T Anatomie et Histologie comparées. COMBES T Physiologie végétale. GARNIER T Application de l'analyse à la géométrie. PÉRÈS T Mécanique rationnelle. HACKSPILL T Chimie minérale. TOUSSAINT Technique aéronautique M. CURIE Physique (P. C. B.). G. RIBAUD T Hautes températures. CHAZY T Mécanique analytique. GAULT T Chimie (P. C. B.).	GROZE T Physique théorique et Physique céleste. DUPONT T Théories chimiques. VALIRON T Calcul différentiel et intégral. BARRABÉ Géologie structurale et géologie appliquée. F. PERRIN Théories physiques. VAVON T Analyse et mesures chimiques. G. DARMOIS T Mathématiques générales. CHATTON T Biologie maritime. AUBEL Chimie biologique. Jacques BOURCART Géographie physique et Géologie dynamique. M^{me} JOLIOT-CURIE Physique générale et Radioactivité. PLANTÉFOL Botanique. CABANNES T Recherches physiques. GRASSÉ T Zoologie. Évolution des êtres organisés. PRÉVOST Chimie organique. BOULIGAND Mathématiques. CHAUDRON Chimie. WYART Minéralogie. TEISSIER Zoologie. MANGENOT Biologie végétale (P.C.B.). P. AUGER Physique. MONNIER Physiologie générale. PIVETEAU Géologie. ROCARD Physique. H. CARTAN Calcul différentiel. SCHAFFER T Physiologie générale. LAFFITTE Chimie (P. C. B.). LERAY Mécanique théorique des fluides. FAVART Calcul des Probabilités et Physique Mathématique. COULOMB T Physique du Globe. M^{lle} COUSIN Biologie animale (P. C. B.).
--	---

Secrétaire CH. MONIER.

Secrétaires honoraires { D. TOMBECK.
A. PACAUD.



A MES PARENTS

A Monsieur PAUL LANGEVIN

*En témoignage de reconnaissance
et de respectueuse affection.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PROPRIÉTÉS DU NICKEL D'IONOPLASTIE

Par ANTOINE COLOMBANI

SOMMAIRE. — Le présent travail a pour objet les dépôts de nickel obtenus par pulvérisation cathodique. Il a pour origine les assertions d'Ingersoll et de Vinney, suivant lesquelles « les couches de nickel obtenues par pulvérisation cathodique ne sont pas ferromagnétiques et le deviennent sous l'effet d'une élévation suffisante de la température ».

Les résultats obtenus par ces auteurs ne paraissaient pas en effet très cohérents, en raison des phénomènes d'oxydation, d'absorption ou de combinaison chimique dus à la mauvaise technique de pulvérisation.

Dans le but d'obtenir des phénomènes reproductibles, susceptibles par conséquent de se prêter à des études systématiques de conductibilité, de structure ou de magnétisme, j'ai estimé indispensable d'appliquer à l'étude de ces couches, la technique qu'André Féry avait mise au point sur les dépôts de platine.

Mais les dépôts de nickel, du fait de l'activité chimique de ce métal, se montrent beaucoup moins dociles que ceux de platine. Aussi, j'ai dû parfaire la technique de Féry en lui adjoignant le purgeage par induction de toutes les masses métalliques des tubes à décharge, alternativement dans l'hydrogène activé et sous le vide de la pompe double à palettes.

L'hydrogène dans lequel s'effectue la projection est purifié par osmose à travers le palladium après dessiccation.

La tension de projection a été choisie la plus faible possible pour éviter tout échauffement appréciable du dépôt, source de tant de divergences dans les résultats expérimentaux.

J'ai ainsi obtenu des dépôts homogènes, stables quelle que soit leur épaisseur, adsorbants et d'apparence noirâtre.

J'ai ensuite déterminé la loi expérimentale de variation de la résistivité ρ en fonction de l'épaisseur des couches de nickel (mesurée par pesée).

Cette loi valable en $70 \text{ m}\mu$ et $1458 \text{ m}\mu$ peut être décomposée en deux régions d'équations :

$\log \left(\frac{\rho}{\rho_n} \right) = 5,6 - 1,539 (e - 70 \cdot 10^{-7})$, e en centimètres pour $e < 160 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$
et $\log \left(\frac{\rho}{\rho_n} \right) = 1,9$, où $\rho_n = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ ohms/cm.} =$ résistivité moyenne du nickel usuel pour $e > 178 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$

Ces courbes sont reliées entre $160 \text{ m}\mu$ et $178 \text{ m}\mu$ par une très petite zone curviligne.

Au delà de 178 m μ le métal peut être considéré comme massif. Mais ce n'est pas le nickel auquel nous sommes habitués. Sa résistivité, égale à 740.10⁻⁶ ohm/cm. est 85 fois plus forte que celle du nickel usuel.

L'étude de la conductibilité m'a permis d'autre part d'observer aux faibles épaisseurs :

- 1° un phénomène de cohérence à haute fréquence ;
- 2° des écarts à la loi d'Ohm ;
- 3° des évolutions spontanées à température ambiante.

Ces phénomènes laissent entrevoir déjà une structure des dépôts sous forme de groupements atomiques soumis aux lois d'adsorption de Van der Waals-London.

L'analyse aux rayons X, avant tout recuit, précise cette hypothèse en nous apprenant que, quelle que soit leur épaisseur, les couches sont amorphes et formées de groupements atomiques.

— Dans toutes ces pulvérisations, la plaque-support ne s'échauffait sensiblement pas pendant la décharge.

Mais, si l'on chauffe ces dépôts sous le vide, leur résistance évolue. Toutes les évolutions sont progressives et irréversibles dans le sens suivant : une évolution acquise pour un échauffement jusqu'à la température t_1 reste définitivement acquise pour les températures inférieures à t_1 . La couche est devenue réversible jusqu'à t_1 . Puis, si l'on dépasse t_1 , une nouvelle évolution se manifeste, conduisant à une couche réversible, jusqu'à la température t_2 , à laquelle on a totalisé les phénomènes d'évolution. Ces évolutions, extrêmement lentes, se traduisent au-dessous de 310°, par des diminutions de la résistance avec le temps. Au-dessus de cette température, le phénomène est inversé. Enfin, à 360° et au-dessus, les évolutions ont disparu.

En refroidissant les dépôts de 400° à la température ambiante, j'ai ainsi obtenu, toutes évolutions supprimées, des résistances réversibles en fonction de la température.

Leur coefficient de température varie avec l'épaisseur.

Il est positif si $e > 220$ m μ , négatif si $e < 220$ m μ .

Entre 100 m μ et 480 m μ on peut l'écrire :

$$\alpha = |e - 220 \cdot 10^{-7}| \cdot 1,34 \text{ (e en cm.)}$$

et, au-dessus de 500 m μ , sa valeur est sensiblement constante et égale à 4,4.10⁻³.

Aucun point de transformation analogue à ceux découverts par Féry pour le platine, ne s'est manifesté sur le nickel.

— L'étude de la structure des lames recuites indique des particularités intéressantes.

Au-dessous de 220 m μ les couches restent amorphes malgré le recuit. Mais, au-dessus de cette épaisseur il apparaît une première structure : celle du réseau hexagonal compact, qui persiste jusqu'à 360 m μ , pour faire place, au delà de cette épaisseur, à la structure cubique à faces centrées du nickel usuel (même paramètre 3,52 Å).

Malgré l'identité de structure, le grain du dépôt détermine une résistivité qui est encore 7 fois plus grande que celle du nickel usuel (aux fortes épaisseurs).

Les dépôts épais ($e > 220$ m μ) sont devenus très peu adsorbants. Leur

aspect est blanc laiteux. Ainsi, au-dessus de $220\text{ m}\mu$, la structure des dépôts de nickel, après recuit, dépend de l'épaisseur. Avant recuit, ces dépôts sont amorphes.

Au-dessous de $220\text{ m}\mu$, les dépôts sont toujours amorphes, et leur résistance vis-à-vis de la température, se conduit comme celle d'un semi-conducteur.

Ces résultats expliquent en grande partie les divergences entre les travaux publiés par de nombreux physiciens.

Les études de conductibilité et de structure terminées, vinrent celles de magnétisme, qui, quoique qualitatives, se sont, naturellement, faites à l'abri de l'air.

La méthode originale employée est une mesure d'induction à moyenne fréquence, dans laquelle on profite des progrès de la technique des amplificateurs. Ceci nous permet une très haute sensibilité. Le dépôt, effectué sur un cylindre, induit une f. é. m. dans deux bobines coaxiales, différentes, en opposition, et dont les flux étaient initialement compensés.

La mesure du déséquilibre, par une méthode de compensation de la phase et de l'intensité, permet d'en déduire les valeurs de μ et de ρ . Une théorie complète de l'appareil nous a permis d'apprécier et de chiffrer les diverses causes d'erreurs (courants de Foucault en particulier) dans tous les cas ⁽¹⁾.

Les résultats obtenus confirment les assertions d'Ingersoll, suivant lesquelles le chauffage fait apparaître le ferromagnétisme intense.

J'ai montré que cette naissance du ferromagnétisme était due à l'apparition d'un réseau à trois dimensions, cubique à faces centrées, et que ce phénomène pouvait se produire sur des dépôts assez épais ($e > 500\text{ m}\mu$, par exemple), si on prend soin d'effectuer la projection sous tension suffisamment faible pour obtenir l'état amorphe (réseaux à deux dimensions, ferromagnétisme très faible).

D'autre part, je pense avoir mis en évidence la grande influence que doivent avoir les électrons de conductibilité sur le ferromagnétisme, en m'appuyant sur les évolutions de résistance des dépôts en fonction de la température au voisinage du point de Curie.

* *

(1) Afin d'alléger le texte de ce mémoire il nous a paru judicieux après la soutenance de thèse, et l'approbation du jury, de publier séparément la théorie complète et la réalisation de l'appareil servant aux mesures magnétiques.

INTRODUCTION

A. Féry a montré l'intérêt que présente, dans le cas du platine, l'étude de la conductibilité électrique des couches minces, d'épaisseurs différentes et de « recuit » variable, lorsque la préparation et le traitement de ces couches sont faits avec certaines précautions.

Les dépôts de nickel semblent particulièrement importants, à cause des phénomènes singuliers que présentent, selon Ingersoll, Vinney et Hanawalt, leurs propriétés magnétiques.

Ces auteurs ont montré que les couches de nickel ne deviennent magnétiques, à faible épaisseur, qu'après un traitement thermique. Le phénomène qualitatif semble acquis en gros. Mais, difficilement répétables, les expériences ne permettent de dégager aucune donnée numérique.

Il est naturel de lier ces incertitudes au défaut de la technique de production des couches. On saisit alors l'importance que présente, déjà, la mise au point, dans le cas du nickel, de la technique de A. Féry.

Mieux encore, le contrôle, extrêmement sensible, souple, du métal d'une couche par sa conductibilité permet de poursuivre les mesures magnétiques dans des conditions de confort et de sécurité tout à fait particulières.

C'est pour ces raisons que j'ai entrepris cette étude des propriétés des couches de nickel. Elle s'est poursuivie en trois stades successifs.

1° Le premier stade a été la mise au point des conditions techniques permettant d'obtenir des phénomènes électriques *constants et reproductibles*.

2° Une fois en possession de cette technique, vint l'étude de la courbe des résistivités du nickel en fonction de l'épaisseur de la couche et les variations de cette courbe en fonction du traitement thermique.

Cette étude a été complétée par une analyse des dépôts aux rayons X, avant et après traitement thermique.

3° Ces données acquises, une couche peut être suivie entièrement, au cours de son évolution par la mesure de sa conductibilité. Celle-ci, utilisée comme système de référence, permet de donner un sens aux mesures magnétiques effectuées successivement, sur la même couche, dans des conditions diverses.

Chacune de ces trois études a constitué un ensemble de longue durée. *Les évolutions spontanées de ces couches métalliques sont, en effet, extrêmement lentes* et toute hâte fait perdre leur sens aux

résultats. Les mesures faites sur une couche à température définie n'ont aucun sens avant stabilisation complète et la lenteur de l'évolution est telle qu'il peut se passer plusieurs jours sans évolution visible, au bout desquels une accumulation de résidus de transformation produit une altération visible au total : on se rend alors compte qu'il faut attendre encore plusieurs autres journées, et, de faible évolution en faible évolution, on peut totaliser des résidus fort importants ! En général, d'ailleurs, c'est l'examen des courbes d'évolution, d'allure exponentielle, qui permet de décider que les évolutions ultérieures n'apporteront pas de modification mesurable.

L'ensemble de mon travail est divisé d'après les chapitres suivants :

Le Chapitre premier indique comment j'ai été conduit à perfectionner la technique de purgeage des tubes à décharge, qui restent sensiblement du modèle utilisé par A. Féry pour ses dépôts de platine. J'y ajoute le chauffage des masses métalliques, par induction, alternativement dans l'hydrogène activé et dans le vide de la pompe double à palettes. L'hydrogène est admis par osinose à travers le palladium, après dessiccation. Dans ces conditions les couches de nickel sont d'une absolue stabilité pour toutes les épaisseurs.

Cette étude m'a permis d'observer certaines anomalies, comme l'effet de cohération aux hautes fréquences, l'écart à la loi d'Ohm pour les couches très minces, et les évolutions spontanées à la température ambiante.

Ces observations conduisent à l'hypothèse d'une couche formée de groupements d'atomes soumis aux lois d'adsorption de London Van der Waals.

L'analyse aux rayons X confirme cette hypothèse en décelant, pour tous les dépôts non recuits, une même forme amorphe constituée de groupements atomiques.

Enfin, cette étude m'a conduit à une résistivité de « nickel noir » massif.

Le chapitre II traite de l'influence de la température sur les propriétés électriques des couches.

Il montre l'existence d'évolutions spontanées, changeant de sens vers 310°, et cessant à 360° point de Curie du nickel usuel.

Aucun point de transformation analogue à ceux découverts par A. Féry pour le platine ne s'est manifesté.

Le chapitre III a été consacré aux courbes de résistivité du nickel, avant et après recuit, en fonction de l'épaisseur.

Les variations du coefficient de température de la résistance recuite et de sa densité optique en fonction de l'épaisseur ont été également déterminées.

Enfin, l'analyse aux rayons X décèle sur les couches recuites trois formes différentes. Au-dessous de 220 m μ ; la forme amorphe constituée de groupements atomiques ; entre 220 m μ et 360 m μ la struc-

ture hexagonale, et au-dessus de cette dernière valeur, la structure cubique à faces centrées du nickel usuel.

Ce chapitre se termine par un essai d'interprétation de l'ensemble des résultats.

Le chapitre IV de ce mémoire est consacré à l'étude des propriétés magnétiques des dépôts à l'aide d'une méthode originale de mesure, extrêmement sensible.

Il traite d'abord des recherches antérieures concernant le magnétisme. Puis il donne le principe de la méthode, qui opère à l'abri de l'air, et qui profite des progrès de la technique des amplificateurs pour mesurer de faibles f. é. m. produites par induction d'un cylindre du dépôt de nickel, à l'intérieur de deux bobines en opposition.

Pour diminuer la longueur de ce mémoire, la réalisation du montage, et la théorie de la méthode, ont été supprimées. Elles feront l'objet d'une publication séparée.

Enfin, les résultats et leur interprétation en liaison avec les études de conductibilité et de structure, constituent le chapitre V qui se termine par une critique des travaux antérieurs.

Les chiffres entre crochets renvoient à l'index bibliographique, qui termine ce travail.

Qu'il me soit permis de terminer cette introduction, en exprimant à M. Paul Langevin toute ma gratitude pour ses nombreux et affectueux encouragements, ainsi qu'à MM. E. Bauer et M. Courtines qui ont constamment suivi mon travail.

J'adresse un souvenir ému et reconnaissant à la mémoire de mon vieux camarade A. Féry.

Je tiens également à témoigner à M. Jean Wyart, toute ma sincère reconnaissance pour les avis éclairés dont il m'a fait bénéficier, au cours de notre étude, en collaboration, sur la « structure des lames minces ».

CHAPITRE PREMIER

Réalisation de dépôts à propriétés reproductibles. Evolution. Adsorption. Couches stables non recuites.

La condition essentielle de toute recherche dans une science expérimentale est de dégager des phénomènes reproductibles. C'est, semble-t-il, faute d'avoir observé cette règle que les résultats expérimentaux portant sur les dépôts très minces sont trop souvent contradictoires.

Les dépôts obtenus par pulvérisation cathodique subissent des évolutions spontanées dont le comportement est capricieux, à moins qu'une technique très minutieuse ne soit employée.

L'étude ultérieure des dépôts sera, en outre, grandement simplifiée si l'on parvient à supprimer les évolutions spontanées, même si ces évolutions sont reproductibles.

C'est pourquoi je me suis efforcé de stabiliser les dépôts.

J'espérais être constamment guidé, dans cette partie de mon travail, par l'étude d'André Féry, relative aux couches de platine. Mais les couches de nickel s'avèrent bien moins dociles. J'ai dû perfectionner encore la méthode de Féry.

Cette étude technique est, sans conteste, la partie la plus longue et la plus délicate de mon travail; la plus ingrate aussi, puisque les efforts qu'elle nécessite ne conduisent qu'à une base de départ pour d'autres études.

Le présent chapitre lui sera consacré.

* * *

Tous les dépôts que j'ai étudiés sont obtenus par l'ionoplastie d'une cathode de nickel, dans un tube de pyrex. Ils sont reçus par un support de verre. La décharge a lieu dans une atmosphère d'hydrogène.

Les contacts électriques sont assurés par un dépôt préalable d'or très épais, selon la technique d'A. Féry.

§ 1. **Support.** — C'est une lame de verre à glace (18 cm./1 cm./0 cm. 1).

L'opération préliminaire est un nettoyage de ce support par les vapeurs nitreuses, résultant de l'attaque de l'acide azotique par quelques gouttes d'alcool.

L'ensemble des lames destinées à une série de dépôts différents est nettoyé dans une seule opération, puis lavé longuement à l'eau bidistillée et entreposé dans l'eau bidistillée jusqu'au moment où ces lames pourront être disposées dans la cloche à dorer.

Toute négligence dans ce nettoyage sera visible plus tard sur les dorures, qui ne résisteront pas au chauffage.

Il est à peine besoin de noter que toutes les manipulations doivent préserver les supports du contact des corps moins propres qu'eux-mêmes. Je me suis donc toujours servi de pinces et de supports de verre, ayant subi un lavage identique à celui des lames, en même temps qu'elles.

§ 2. **Contacts dorés.** — Un groupe de lames placées côte à côte est disposé sur une plaque de verre nettoyée comme il vient d'être dit et porté sur un cristalliseur contenant du sulfate de calcium.

L'ensemble des lames est barré transversalement en son milieu par un cache de verre de 2 cm. de largeur (nettoyé en même temps que les lames).

J'ai disposé sur l'ensemble une cloche à pulvérisation munie d'une cathode en or de 8 cm. de diamètre, située à environ 2 cm. des lames supports (fig. 1).

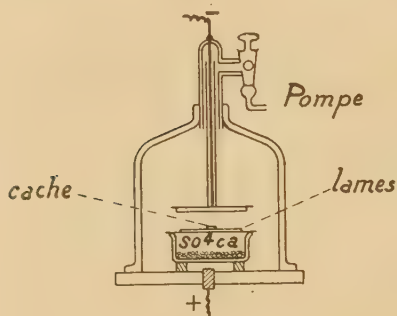


Fig. 1.

J'ai laissé reposer 24 heures pour permettre au sulfate de calcium d'absorber l'excès d'humidité, et ensuite, après un vide partiel de 0,02 mm. j'ai établi une tension électrique redressée entre cathode et anode (cette dernière située sous le cristalliseur), dans une atmosphère d'air sec.

Cette tension, de 600 V était fournie par une batterie de kénotrons redressant les deux alternances secondaires d'un transformateur. L'intensité de décharge, dans ces conditions, était de 14 mA, l'espace de Crookes de 1 cm., et les plaques recevant le dépôt se trouvaient nettement plongées dans la gaine lumineuse entourant la cathode (surface géométrique de pouvoir émissif maximum).

Une vingtaine d'heures de projection (il vaut mieux augmenter le temps de projection que risquer d'obtenir trop rapidement des dépôts non homogènes par l'emploi de tensions élevées) m'ont toujours suffi pour obtenir des lames d'or assez épaisses pour assurer de bons contacts et très adhérentes au verre.

Cette dernière qualité leur permettra de supporter, sans se détacher du verre, de fortes élévations de température.

§ 3. Contacts. — Ayant obtenu les plages d'or, je disposai de part et d'autre de la partie vierge, des rubans d'argent mince (pour ne pas abîmer l'or tout en assurant un bon contact) sur lesquels venaient s'appliquer deux ressorts de nickel portant à leur extrémité un fil de platine soudé à l'argent ⁽¹⁾.

Le tout était introduit dans un tube de pyrex, la lame support se

(1) J'ai signalé plus haut l'importance qu'il y a, lors du nettoyage, à ne pas polluer la lame de verre par un contact avec les doigts, même en un point éloigné du centre de la lame. Pourtant, il est impossible d'éviter les manipulations directes du verre, après d'orure, pour le munir de ses contacts à ressorts, puis pour le monter dans son enveloppe de pyrex. Enfin, le scellement de cette enveloppe introduit nécessairement des impu-

trouvait à 2 cm. de la cathode de nickel (dimensions 3 cm. $\times$ 5 cm.), de façon que le rectangle sur lequel allait s'effectuer le dépôt se trouvât juste au-dessous de cette cathode. Le réglage de cette distance et la fixité du support étaient obtenus en agissant sur les ressorts de nickel et, sur deux lames de mica qui appuient latéralement sur la partie intérieure du tube à projection.

Le diamètre intérieur de celui-ci était de 5,6 cm.

Le nickel employé était du nickel Mond, qui m'a donné par analyse : Fe = 0,16 o/o ; Mn = 0,0033 o/o ; Al = 0,2 o/o. Donc : Ni = 99,64 o/o.

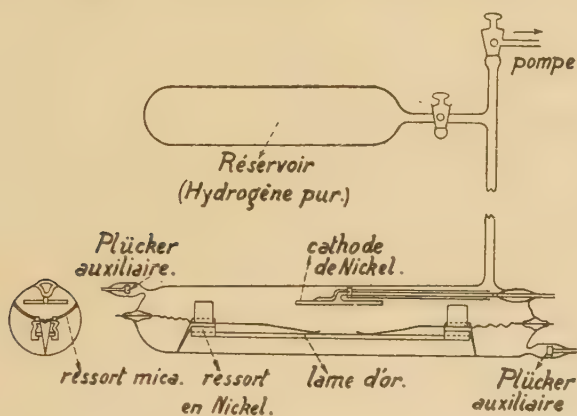


Fig. 2.

Les tubes à projection avaient sensiblement l'aspect de la figure 2, les Plückers auxiliaires ayant été ajoutés plus tard (voir plus loin).

§ 4. **Hydrogène.** — La réserve d'hydrogène, nécessaire à la pulvérisation du nickel, m'était fournie par des réservoirs soudés au-dessus des tubes à projection. Ces réservoirs contenaient des feuilles de pal-

retés, même si l'on interpose, entre la bouche du souffleur et le tube, une matière desséchante.

Il faut croire, cependant, ou bien que ces impuretés se transmettent moins facilement le long d'une lame sèche, ou bien qu'elles sont éliminées par les purgées ultérieurs, ou bien les deux à la fois. Je n'ai pas observé, en effet (sauf dans la période initiale dont je parlerai bientôt), les mêmes décollements sur les lames finies que l'on observe sur les conducteurs d'or mal préparés. Si, par ailleurs, on réduit la durée des manipulations dans la mesure du possible, afin que les poussières du laboratoire n'aient pas le temps, de se déposer en quantité notable, la technique dont je donne la description conduit à des résultats dont la régularité permet de conclure à des pollutions dont l'influence est négligeable.

ladium roulées auxquelles j'avais fait absorber de l'hydrogène à l'aide du montage suivant : une rampe de tubes à palladium communi-

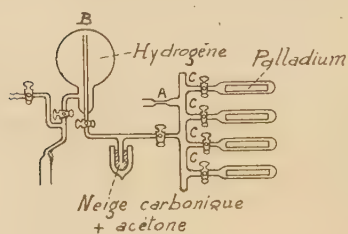


Fig. 3.

que, d'une part avec un ballon B d'un litre, par l'intermédiaire d'un tube en T, et d'autre part à la canalisation de vide au moyen d'un queusot A (fig. 3).

J'ai pu ainsi vider et purger sous le vide au chalumeau tout l'ensemble de l'appareil. Après avoir scellé A, j'ai rempli le ballon B d'hydrogène par dégagement à travers le mercure. Cet hydrogène provenait, lors des premiers essais, de l'action de

l'acide chlorhydrique sur des pastilles de zinc. Dans les séries suivantes, il résultait de l'électrolyse d'une solution de baryte.

Je gorgeais au maximum d'hydrogène toutes les feuilles de palladium à travers un piège à neige carbonique-acétone.

Je coupais ensuite en C et soudais les éprouvettes au-dessus de chaque tube à projection.

§ 5. *Purgeage du tube à projections.* — Avant d'effectuer la projection cathodique de nickel, je chauffais dans des fours à résistances tous les tubes à projection, de façon à éliminer toutes les traces de vapeur d'eau introduites pendant le travail du verre.

Cette chauffe, effectuée sous le vide, à plusieurs reprises, à 400°, durait 24 heures en général, jusqu'à ce que les voyants de la canalisation (2 000 V) ne m'indiquent plus aucun dégagement.

Enfin, pour réduire l'oxyde qui aurait pu recouvrir les surfaces de nickel, j'ai établi dans les tubes à projection une légère pression d'hydrogène en chauffant à 400°, température de réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène.

Toutes ces opérations terminées, mes tubes me semblaient prêts à donner des dépôts de nickel dans de bonnes conditions.

Nous verrons que ces espoirs n'étaient pas fondés.

§ 6. *Projections.* — La tension employée pour obtenir les dépôts de nickel était de 360 V, l'intensité de décharge dans l'hydrogène de 1,5 mA.

Ces conditions électriques, correspondant à la fois à une faible tension de décharge et à un faible débit, conservent une vitesse de dépôt acceptable et suppriment, néanmoins, tout échauffement appréciable du support.

Dès l'apparition du premier dépôt donnant une résistance électrique décelable par la méthode des elongations (loi d'Ohm), celle-ci évolue rapidement et spontanément, de façon isotherme. Si l'on coupe

immédiatement la décharge, la résistance augmente avec le temps et paraît tendre, à la longue, vers une valeur stable. L'étude d'un tel phénomène devient alors fort difficile. Deux voies s'offrent, pour la simplifier : *a*) gagner l'évolution de vitesse en projetant très vite, ce qui conduit à forcer l'intensité, à échauffer le dépôt, sans être certain, pour cela, de rendre négligeables les évolutions que l'on a négligé d'observer; *b*) laisser, tout au contraire, la couche évoluer complètement avant de poursuivre la projection.

C'est à cette seconde méthode que j'ai cru sage de faire appel. J'opérais donc par petits temps de projection et j'attendais, pour poursuivre, que le palier fût chaque fois atteint. Cette méthode offre le désagrément d'être extrêmement longue et monotone.

Mais nous verrons qu'elle est instructive.

Je pus rapidement constater les phénomènes suivants :

1° Quoique les tubes soient géométriquement comparables et que les projections aient lieu électriquement dans les mêmes conditions, les temps de projection initiaux nécessaires pour obtenir une résistance décelable sont très différents pour chaque tube : ils varient de une à plusieurs heures de l'un à l'autre.

2° Les paliers stables dont je parlais plus haut ne sont qu'une apparence car d'un instant à l'autre les résistances varient d'une manière absolument arbitraire.

3° L'épaisseur, dite critique, à partir de laquelle la conductibilité devrait devenir constante n'a jamais pu être observée du fait de ces évolutions secondaires.

4° J'ai chauffé ces couches en élevant lentement leur température. Malgré cela, il me fut impossible de déduire une loi de variation de la résistance en fonction de t , ni naturellement d'obtenir une résistance stable à une température donnée.

5° J'ai donc interrompu l'étude de la conductibilité de ces couches, et, après avoir brisé leurs tubes à projections, j'ai pu constater au microscope que les dépôts étaient crevés, déchirés, rendant illusoires toutes mesures de conductibilité ou autres.

Une interprétation vient immédiatement à l'esprit ; les cathodes de nickel, quoique propres à l'examen visuel, quoique réduites par l'hydrogène à chaud, présentent encore des traces infimes d'oxyde qui, au cours de la pulvérisation du nickel dans l'hydrogène, donnent des traces de vapeur d'eau, absorbées par la couche pendant sa formation et rejetées sous l'effet du chauffage, provoquant ainsi les déchirures (clichés H et G, planche II).

J'ai donc repris entièrement la technique de la projection sur les deux points capitaux suivants :

a) Préparation d'hydrogène extrêmement pur;

b) Nettoyage rigoureux de toutes les masses métalliques du tube à projection, combiné avec le purgeage par le four à résistances.

§ 7. Préparation d'hydrogène pur. — Je me suis servi de la propriété que possède le palladium de ne laisser passer au rouge naissant que l'hydrogène extrêmement pur.

L'appareil consiste essentiellement en un récipient de trois litres, cylindrique, vertical, dont le bouchon porte axialement un joint cristal-pyrex auquel est soudé un doigt en palladium courbé en π et serré en deux points par deux colliers qui sont les bornes d'arrivée d'un courant de chauffage. Celui-ci, en fonctionnement normal, est de 25 A. et est fourni par un petit transformateur sous une tension de 2 V (fig. 4 et 5, voir planche I).

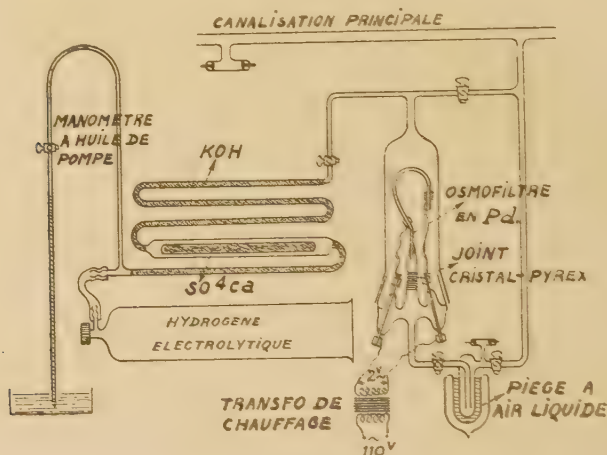


Fig. 4.

L'hydrogène est fourni à l'osmofiltre, par une bouteille d'hydrogène électrolytique après avoir séjourné dans des colonnes remplies d'anhydride phosphorique (ou mieux de sulfate de calcium) et de pastilles de potasse⁽¹⁾.

Un petit manomètre à huile de pompe (faible tension de vapeur), soudé à l'entrée de la colonne desséchante, indique, lorsque son niveau ne varie plus, que la canalisation et les réservoirs qui lui sont soudés au-dessus de chaque tube à projection sont remplis d'hydrogène.

(¹) Ce sulfate de calcium est obtenu en gâchant du plâtre à modeler dans l'eau. Le produit concassé est soumis à deux chauffes de 8 heures à 150° séparées par un repos de 24 heures. On obtient un excellent desséchant pour la vapeur d'eau (P_2O_5 contient quelquefois du chlore, très nuisible dans l'ionoplastie). Ce procédé m'a été suggéré par M. Cathala.

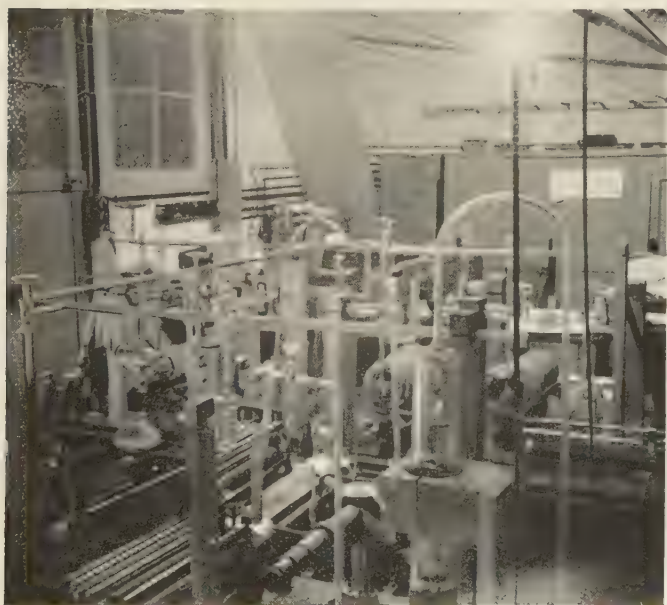


Fig. 5.

Avant l'opération de filtrage, un vide aussi parfait que possible est réalisé dans l'ensemble de la canalisation (réservoirs d'hydrogène, osmofiltre, colonne desséchante).

D'autre part, après avoir traversé l'osmofiltre, l'hydrogène passe dans un piège à air liquide. Un petit tube de Plücker permet l'observation du spectre de l'hydrogène très pur.

Soixante heures d'osmose étaient nécessaires pour remplir d'hydrogène sous une pression de 25 cm. de mercure, une installation importante, groupant trois douzaines de tubes à projection sur une longueur de 16 m.

§ 8. Purgeage des cathodes par induction à haute fréquence. — J'ai ensuite purgé par induction les cathodes de nickel de chaque tube en les portant à la température du rouge cerise plusieurs fois consécutives.

Pour cela, j'ai construit un four à induction basé sur le principe de l'éclateur tournant.

En voici brièvement la description :

Un transformateur de 4 kVA, 8 000 V/sec. isolé spécialement à cause des surtensions (25 000 V) débite sur un condensateur de 0,1 μ F. En parallèle sur celui-ci se trouvent en série deux bobines de self de même axe, pouvant se déplacer sur la table et venir serrer successivement chaque tube entre elles au niveau de sa cathode ; l'éclateur tournant termine ce circuit dérivé (fig. 6).

Cet éclateur se compose d'un disque de cuivre de 5 mm. d'épaisseur portant une vingtaine de dents, qui tournent à 3 000 t/m. entre deux électrodes fixes, réglables en hauteur et azimut⁽¹⁾.

Comme les pointes de ces électrodes s'usent rapidement, elles sont construites de façon à pouvoir être facilement remplacées (laiton ou aluminium)⁽²⁾.

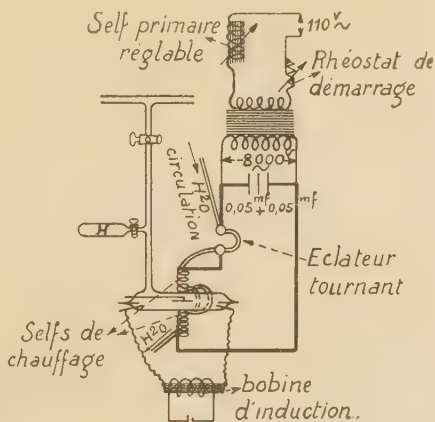


Fig. 6.

⁽¹⁾ Toutes les connexions sont réalisées en rubans de cuivre rouge (10 mm. $\times$ 2 mm.). D'ailleurs une circulation d'eau dans les électrodes fixes et les selfs est indispensable.

⁽²⁾ Les pointes d'aluminium permettent un chauffage très rapide, mais leur volatilisation donne des vapeurs très toxiques.

Enfin, un réglage souple de l'intensité primaire est obtenu à l'aide d'une grosse bobine de self variable (noyau fixe) dont les trois enroulements série ou parallèle, permettent de réaliser les conditions optima de fonctionnement avec le condensateur. Ce dernier est formé de deux capacités de $0,05 \mu F$, étudiées pour supporter des surtensions élevées (¹).

J'ai pu ainsi obtenir, en 3 minutes sous le vide de la pompe double à palettes la température du rouge cerise pour des cathodes de nickel de 5 cm. $\times$ 3 cm. $\times$ 0 cm. 1, placées dans de très mauvaises conditions de chauffage.

§ 9. Emploi de l'hydrogène ionisé. — Conjointement au purgeage par induction, j'ai réduit toute trace d'oxyde à l'aide d'un balayage des pièces métalliques par l'hydrogène ionisé.

A cet effet chaque tube à projection est muni d'une petite électrode d'aluminium à chacune de ses extrémités (fig. 2).

La technique est la suivante : quand la cathode est au rouge, j'arrête l'action de la pompe en fermant le robinet de communication du tube avec la canalisation.

J'établis une légère pression d'hydrogène (par l'intermédiaire des tubes réservoirs), puis à l'aide d'une bobine d'induction je fais éclater une décharge entre les deux électrodes auxiliaires durant 5 minutes environ.

J'arrête cette décharge, je refais le vide, puis rétablis la pression d'hydrogène...

Plusieurs fois de suite, il y a nettoyage par l'hydrogène ionisé, à la température du rouge produit par le chauffage par induction. Avant la mise en œuvre du purgeage par induction j'effectue comme dans la technique primitive, le chauffage par fours à résistances (400°) pour débarrasser la surface latérale intérieure des tubes, de l'humidité apportée au cours des soudures.

Après purgeage par induction, l'emploi des fours à résistances ne m'a jamais permis de déceler au Plücker la moindre trace d'impuretés pouvant encore exister à l'intérieur des tubes.

Avec cette technique de purgeage, jointe à une manipulation et un nettoyage très soigné des lames de verre supports, il m'a été possible d'aborder l'étude des couches minces de nickel dans des conditions enfin satisfaisantes.

§ 10. Dépôt du nickel. — Comme je l'ai déjà signalé, il est du plus haut intérêt d'opérer sous la plus faible tension et la plus faible intensité possibles (360 V-1,5 mA). Chaque couche de nickel est reliée, par

(¹) La construction du four à induction m'a été facilitée par les conseils de M. Ribaud auquel je suis très reconnaissant.

l'intermédiaire de ses contacts, à une ligne de cuivre de grosse section, faisant le tour de l'installation et utilisée à résistance constante (et, d'ailleurs, négligeable). Cette ligne, aboutit à un pont de Wheatstone et est, ainsi que celui-ci, soigneusement isolée.

Au-dessus de $10\text{ M}\Omega$, le pont ne pouvant me servir, j'ai fait la mesure des conductances par la méthode de déviation.

Le galvanomètre (type AOIP; sensibilité : $3,6.10^{-10}\text{ A}$; résistance du cadre : $3\,520\ \omega$) est mis en série sur un accumulateur de $4,16\text{ V}$ et une résistance bobinée que l'on règle de manière à obtenir du spot, situé à 2 m. , une élévation de 200 mm.

A chaque valeur, de l'élévation α correspond une valeur de la résistance x , ce qui permet de dresser un tableau de correspondance.

Cette méthode est précieuse pour observer rapidement, d'après les déplacements du spot, les évolutions de conductibilité qui peuvent se produire. Mais, naturellement, elle exige un isolement parfait de tous les organes de mesure (montage sur fréquence).

Un inverseur tétrapolaire à deux directions permet, par une seule manipulation, de passer des mesures de déviation, à celles faites au pont de Wheatstone pour des résistances inférieures à $10\text{ M}\Omega$.

Cette installation en partie double m'a permis d'obtenir et noter les évolutions rapides de conductibilité, puis (pour les résistances inférieures à $10\text{ M}\Omega$) de mesurer avec précision la valeur de la résistance au pont, sitôt le palier de stabilité atteint.

..

J'ai commencé les dépôts en opérant par temps de projection très courts et en m'arrêtant chaque fois pour observer la naissance d'une résistance décelable.

J'ai pu constater que chaque couche ne manifestait une résistance décelable (sous une tension de 40 V) qu'à partir d'un temps de projection total de $1\text{ h. }20\text{ m.}$

Les évolutions se traduisant toujours par une augmentation de résistance, j'ai continué très longtemps l'enrichissement des dépôts, attendant avant chaque projection, le temps nécessaire pour que le dépôt précédent ait eu le temps d'évoluer.

Ces évolutions peuvent atteindre 30 o/o en valeur relative, aux faibles épaisseurs et durent plusieurs jours.

Quand l'épaisseur augmente, ce pourcentage diminue et disparaît complètement à partir d'une épaisseur voisine de $100\text{ m}\mu$. Au-dessus de cette valeur, les couches ne manifestent plus aucune évolution spontanée (1).

(1) Pour les dépôts de platine A. Féry donne une valeur voisine de $10\text{ m}\mu$. Pour ceux de plomb, Foster signale des évolutions identiques, sans préciser l'épaisseur à laquelle elles disparaissent.

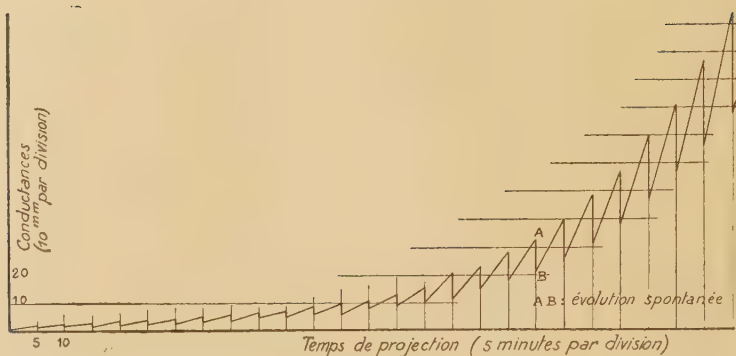


Fig. 7.

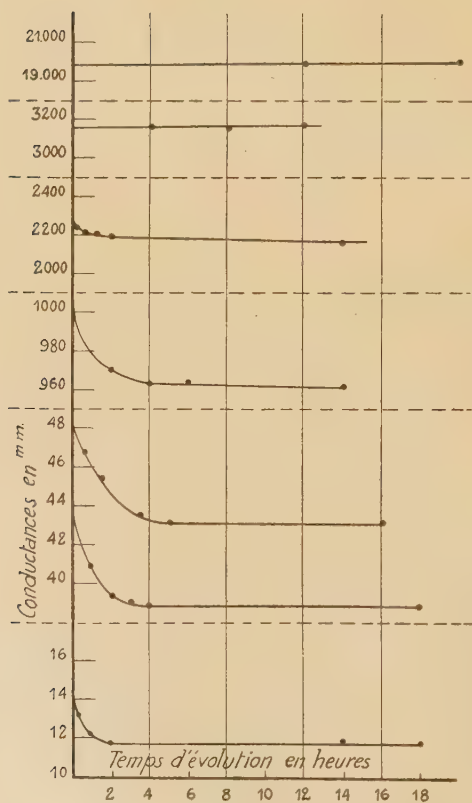


Fig. 8.

Je donne, à titre d'exemple, le tableau suivant et les courbes figures 7 et 8.

Au-dessous de $120 \text{ m}\mu$, le temps total de projection nécessaire pour obtenir une résistance donnée dépend étroitement de la manière dont il a été réparti en temps élémentaires.

Au-dessus de $120 \text{ m}\mu$, le procédé d'obtention du dépôt est indifférent. Il suffit, comme toujours, d'opérer à tension suffisamment basse pour éviter tout échauffement pouvant causer une modification de structure (voir plus loin).

A partir de $178 \text{ m}\mu$, valeur de l'épaisseur correspondant à une résistance de 377ω pour nos dimensions de lames, la conductance devient proportionnelle au temps de projection, la résistance

est donc inversement proportionnelle à l'épaisseur. On se trouve dans la zone du métal dit « massif ».

Dates	t^m	δ mm.	T_p	V_p I_p	V_m	θ	H
<i>Décembre</i>							
Lundi 9 . . .	5	0	5	360 V 1,5 mA	40 V	19°	
Mardi 10 . . .	5	0	10			17°	
Mercredi 11 . . .	5	0	15			20°	
Jeudi 12 . . .	5	0	20			18°5	
Vendredi 13 . . .	5	0	25			17°	
Samedi 14 . . .	5	0	30			18°	
Dimanche 15 . . .	5	0	35			»	
Lundi 16 . . .	5	0	40			»	
Mardi 17 . . .	5	0	45			»	
Mercredi 18 . . .	5	0	50			»	
Jeudi 19 . . .	5	0	55			19°	
Vendredi 20 . . .	5	0	60			»	
Samedi 21 . . .	5	0	1 h. 05			19°5	
Dimanche 22 . . .	5	0	1 h. 10			20°	
Mardi 24 . . .	5		1 h. 15			»	
	5	0	1 h. 20			»	
Mercredi 25 . . .	5	0	1 h. 25			»	
Jeudi 26 . . .	5	1/10	1 h. 30			18°5	
Vendredi 27 . . .	5	1/10	1 h. 35			19°	
Samedi 28 . . .	5	0,15	1 h. 40			17°	
.							
<i>Mars</i>							
Lundi 2 . . .	5	34,3	5 h. 30	»	»	18°	
		42	5 h. 35				10 h. 20
Mardi 3 . . .	5	37,2				21°5	11 h.
		37,2					18 h.
		37					19 h.
Mercredi 4 . . .	5	37				20°	
		43,9	5 h. 40				14 h.
		40,8					15 h.
		39,3					16 h.
		39,15					17 h.
		38,9					18 h.
Jeudi 5 . . .		38,9				18°	8 h.
Vendredi 6 . . .	5	38,9					14 h. 30
		46,5	5 h. 45			18°	13 h.
		44,2					14 h.
		43					15 h. 20
Samedi 7 . . .		41,7					17 h.
t^m : temps de projection en minutes. δ mm. : déviation du spot en millimètres. T_p : temps total de projection. V_p, I_p : tension et intensité de projection. V_m : tension de mesure. θ : température ambiante. H : heure.							

Je dois, enfin, signaler quelques points importants, qui me seront utiles dans la discussion sur la structure des couches minces.

a) Pour de faibles épaisseurs (inférieures à $70 \text{ m}\mu$) la résistance électrique des dépôts n'obéit à la loi d'Ohm que pour des valeurs du champ supérieures à 9 V cm . Au-dessus de cette valeur elle en est indépendante, mais, au-dessous, elle décroît quand on augmente la tension de mesure, comme si, de ce fait, la densité des porteurs de charge était augmentée ⁽¹⁾.

b) Tant que l'épaisseur correspondant au métal « massif » n'est pas atteinte, les couches présentent des phénomènes de cohération.

Le fonctionnement proche d'une décharge électromagnétique ($8000 \text{ V}-200\,000 \text{ Hz}$) produit une diminution de résistance de quelques pour cent. La courbe de la figure 9 montre l'influence d'une telle décharge sur l'évolution normale d'un dépôt.

Les lignes pointillées indiquent les chutes de résistance causées par quatre décharges successives identiques entre elles.

La première produit le plus gros effet.

Entre deux décharges, le dépôt reprend son évolution (augmentation de la résistance avec le temps) d'une manière normale (fig. 9).

c) Je n'ai observé aucune biréfringence de ces couches, et aucune action de la lumière ultra-violette sur leur conductibilité.

d) La couleur des dépôts est gris noir et leur pouvoir réflecteur ne paraît appréciable que pour des épaisseurs supérieures à $70 \text{ m}\mu$. Au-dessus de $250 \text{ m}\mu$ ils sont complètement opaques.

..

Toutes ces couches, quelle que soit leur épaisseur présentèrent sous le vide une résistance stable à moins de $1/500$, pendant tout le temps que j'ai jugé utile de les conserver (plus d'un an). D'autre part, j'ai pu,

(1) Si l'on considère la puissance dissipée par effet Joule (inférieure au dixième de milliwatt), il est bien certain que le changement de température de la couche est négligeable et ne peut « interpréter » cet écart à la loi d'Ohm. Au surplus, un échauffement « appréciable » aurait été directement « apprécié » par les conséquences importantes qu'il aurait eues sur l'évolution du dépôt.



Fig. 9.

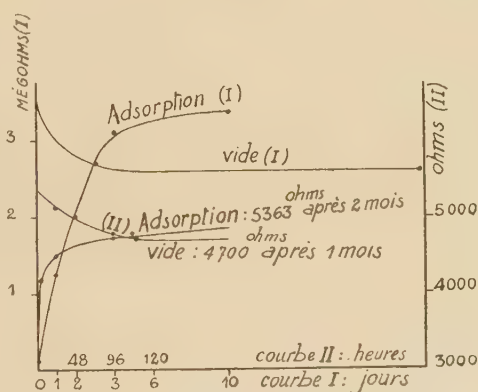
pour de *faibles* variations de température ambiante (ou bien en détendant dans le tube l'hydrogène de projection dont le coefficient de température est négatif), apprécier le sens et l'ordre de grandeur du coefficient de température de ces couches non recuites, qui au-dessus de 178 m μ est faiblement positif et peu au-dessous de cette valeur : négatif.

| 10⁻⁴ | en valeur absolue comme ordre de grandeur dans les deux cas.

§ 11. Adsorption. — J'ai déjà prouvé, par la minutie même de la technique à mettre en œuvre, combien l'influence de la vapeur d'eau était importante dans la formation de ces couches.

J'ai pu constater cette influence sur un dépôt en bon état, mais dont le tube portait une fissure à l'un des enrobages, ce qui introduisit un peu d'air humide. Cet accident se produisit sur quelques tubes de résistances diverses.

Toujours l'influence de l'air humide s'exerça de façon identique sur chacun d'eux : l'adsorption de la vapeur d'eau fait croître la résistance des dépôts de nickel (fig. 10, courbes I et II).



Temps en jours après rentrée de l'air humide	R ^Ω .10 ⁻³	Temps en jours après réparation sous le vide	R ^Ω .10 ⁻³
0	184	0	3 380
1	1 270	1	3 000
2	2 018	2	2 850
3	2 765	3	2 700
4	3 100	4	2 650
7	3 300	20	2 600
10	3 380		

R ^(a)	Temps	Influence du vide	
		R ^(a)	Temps en heures
3 120	0	5 363	0
4 191	10 m.	5 100	24
4 254	2 h.	5 020	48
4 484	14 h.	4 800	96
4 540	24 h.	4 720	120
4 723	96 h.		
4 780	120 h.		
5 363	2 mois	4 700	1 mois

Pensant observer le phénomène inverse, j'ai fait le vide dans le tube après réparation. Avec le temps on observe alors une diminution de la résistance, mais très faible.

On pourrait évidemment essayer l'influence d'une élévation de température, mais alors, comme je le montrerai plus loin, interviennent d'autres phénomènes, qui consistent dans une modification de la structure de la couche. Les mesures n'auraient donc eu aucun sens.

J'eus également à constater l'influence de la vapeur d'huile de pompe (vapeur riche en hydrocarbures) sur ces couches.

Son action se traduit par une augmentation de la résistance du dépôt jusqu'à une certaine valeur. Mais, sous l'influence du vide, au bout d'un temps assez long, on revient sensiblement à la valeur initiale (fig. 11).

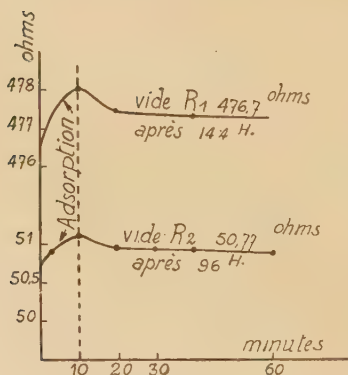


Fig. 11.

D'après ces courbes, on voit que l'influence des corps hydrogénés est relativement faible. C'est la raison pour laquelle la graisse de mes robinets (graisse de Travers purgée sous le vide de façon à annuler pratiquement sa tension de vapeur) n'exerce aucune influence sur mes dépôts.

	Temps ₁	R ₁ ^ω	R ₂ ^ω	Temps ₂
Entrée de vapeurs d'hydrocarbures	0	476,5	50,76	0
	10 m.	478	51,1	10 m.
	20 m.	477,4	50,94	20 m.
	40 m.	477,3	50,93	30 m.
	24 h.	474,1	50,91	40 m.
Vide	72 h.	476,8	50,85	1 h.
	96 h.	476,7	50,81	24 h.
	120 h.	476,7	50,77	72 h.
	144 h.	»	»	96 h.

§ 12. Interprétation des résultats concernant les couches minces non recuites. — Observées au microscope, sous un grossissement moyen de 200, ces couches offrent, lorsqu'elles sont très peu épaisses, un aspect continu.

Dès que l'épaisseur croît, au-dessus de 40 mμ. environ, il apparaît un grain très fin, qui devient de plus en plus dense à mesure que l'épaisseur augmente (planche II).

Il est évident que l'existence de ces groupements, dans la mesure où le mécanisme même de la conductibilité n'est pas influencé par eux, entraîne une résistivité plus forte qu'on ne l'observerait sur la même quantité de matière disposée d'une façon uniforme sur la même étendue.

Structure aux rayons X [49] (planche III). — Une analyse aux rayons X, à l'aide d'un faisceau linéaire, frappant les lames dont l'épaisseur varie de 1 000 Å à 10 000 Å, ne révèle aucune structure. Dans chaque cas, on obtient un anneau de diffraction de faible intensité, correspondant, pour 1 000 Å à un intervalle de 2,08 Å ($\pm 0,04$) et pour 10 000 Å à un intervalle de 2,05 Å ($\pm 0,02$).

Cette diffraction est due à des groupements d'atomes, intervenant dans le premier cas (1 000 Å) en petit nombre dans chaque groupement.

Dans le second cas (10 000 Å), l'anneau de diffraction, plus intense

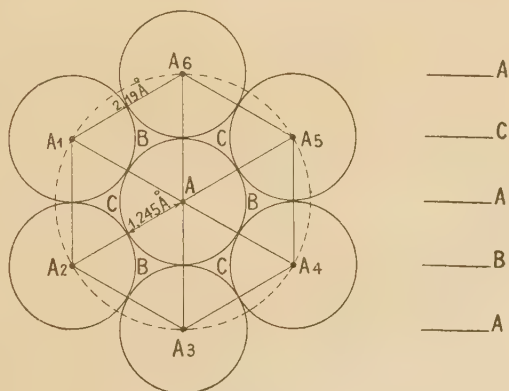


Fig. 12.

et mieux défini, révèle l'existence de groupements plus importants où interviennent un plus grand nombre de couches.

Dans ces groupements, on peut imaginer les atomes formant des couches planes, équidistantes ($2,08 \text{ \AA}$ ou $2,05 \text{ \AA}$) qui sont chacune un assemblage hexagonal d'atomes au contact (fig. 12) le centre des atomes étant en A (Ce système de plans forme en somme un réseau à deux dimensions).

La deuxième couche s'empile de telle sorte que ses atomes reposent sur les vides B ou C de la première. L'ensemble réalise un édifice absolument compact. Mais la troisième couche se dispose en A, en B, ou en C d'une façon arbitraire ainsi que les suivantes. Si les couches se disposaient suivant AB, AB, AB, on aurait apparition de la symétrie hexagonale. Dans le cas de ABC, ABC, ... c'est la symétrie cubique à faces centrées qui se révélerait. Mais avec les dépôts de nickel non recuit, on n'observe aucune raie (autre que celle de l'équidistance des plans), révélant un arrangement ordonné AB, AB, AB ... ou ABC, ABC ...

*
* *

La formation de ces groupements peut être justifié par l'existence des forces de London Van der Vaals.

Suivant cette idée, nous pouvons imaginer que les atomes, à leur arrivée sur le support, sont attirés l'un par l'autre suivant une loi inversement proportionnelle à la sixième puissance de leur distance.

Ils arrivent ainsi par attraction mutuelle à former un grand nombre de groupements, contenant chacun un certain nombre d'atomes.

La naissance de ces groupements peut interpréter, aux faibles épaisseurs, l'évolution de résistance dans le sens d'une augmentation en fonction du temps.

En effet leur formation produit des fluctuations d'épaisseur dont l'importance relative est d'autant plus grande que l'épaisseur est plus faible. La résistance finale du dépôt est évidemment plus élevée que celle que l'on observerait sur une répartition homogène des atomes sur le support.

Cette hypothèse explique les évolutions spontanées et les écarts à la loi d'Ohm, ces deux phénomènes disparaissant peu à peu lorsque l'épaisseur du dépôt augmente. On conçoit en effet que, si la couche est mince, l'agglomération produit des lames isolantes, tandis que, dans une couche épaisse, elle ne produit que des variations d'épaisseur assez faibles en valeur relative.

D'autre part, l'existence des groupements atomiques justifie le phénomène du « cohéreur », se traduisant par une diminution de la résistance durant une décharge électromagnétique.

Mais l'interprétation classique du « cohéreur » n'est, semble-t-il, pas de mise ici. Il n'y a pas de grains discontinus dont la résistance au contact varie considérablement. Il faut plutôt penser que les groupements eux-mêmes sont altérés, que c'est leur grosseur qui change, et l'on conçoit que cet effet doive être d'un ordre de grandeur très réduit. En confirmation de cette hypothèse, lorsque cesse la décharge, les atomes reprennent leur ancienne formation, ce qui produit une augmentation de la résistance, dans le sens de l'évolution spontanée normale.

Cependant, il paraît difficile, dans cette hypothèse, d'interpréter les variations de résistance avec la température. Si, comme on doit le penser, l'agitation thermique est responsable de l'équilibre atteint par les atomes, dans leur tendance au rassemblement, une élévation de température doit entraîner une répartition moins « rassemblée », donc une diminution de résistance. Or le coefficient de température change de signe à 178 m μ . Il faut, probablement, tenir compte de la théorie des semi-conducteurs et, par conséquent, de la variation du nombre d'électrons libres avec la température.

CHAPITRE II

Etude des dépôts de nickel en fonction de la température. Recuit.

Grâce à la très faible énergie mise en jeu dans la décharge, l'échauffement moyen du support et de son dépôt est négligeable pendant la projection. La connaissance du coefficient de température et l'observation des évolutions spontanées permettent la confirmation expérimentale de ce fait.

Mais la détermination du coefficient de température, qui suppose, par définition, une évolution réversible, ne peut se faire que par refroidissement, si l'on veut opérer avec de forts écarts de température. Si l'on opère par échauffement on doit se limiter à un domaine de température très restreint, car de nouvelles évolutions apparaissent, qui font l'objet du présent chapitre. Ces évolutions sont extrêmement lentes.

Les différentes isothermes, tracées de 10° en 10° depuis la température ambiante jusqu'à 410°, nous ont montré que jusqu'à 360° (température de disparition de l'aimantation spontanée du nickel usuel) ces évolutions sont progressives et irréversibles dans le sens

suivant : une évolution acquise pour un échauffement jusqu'à la température t_1 reste définitivement acquise pour toutes les températures inférieures à t_1 ; la variation de la résistance en fonction de la température est devenue réversible jusqu'à t_1 .

Puis, si l'on dépasse t_1 , une nouvelle évolution se manifeste, conduisant à une couche de résistance réversible jusqu'à la température $t_2 > t_1$, à laquelle on a totalisé les phénomènes d'évolution. Ainsi que nous le verrons par le détail dans l'étude des isothermes, celles-ci présentent au-dessus de 310° , température indépendante de l'épaisseur, un changement dans leur sens d'évolution. Au-dessus d'une épaisseur égale à $220 \text{ m}\mu$, les isothermes de résistance qui étaient sensiblement des exponentielles décroissantes de la température, deviennent ascendantes, et les évolutions spontanées se traduisent par un accroissement de la résistance jusqu'à ce qu'elle atteigne un palier défini pour chaque température. Il en est ainsi jusqu'à 360° , point de Curie du nickel ordinaire.

Au-dessus de cette température il n'y a plus aucune évolution spontanée des dépôts de nickel.

Les isothermes sont des droites horizontales.

Enfin les couches d'épaisseur inférieure à $220 \text{ m}\mu$ ne manifestent aucun changement de leur sens d'évolution à 310° (voir structure).

Après recuit les résistances de toutes ces couches sont parfaitement stables, et réversibles en fonction de la température.

Leurs coefficients de température sont positifs au-dessus de $220 \text{ m}\mu$, négatifs au-dessous.

Comme nous le verrons, l'état métallique ne se manifeste par recuit qu'au-dessus de $220 \text{ m}\mu$. Au-dessous de cette valeur, la conductibilité des dépôts croissant avec la température, ceux-ci se conduisent comme s'ils se trouvaient dans un état semi-conducteur.

§ 1. Appareillage. — Les dépôts étant sensibles à l'influence de l'humidité atmosphérique, il est indispensable de les chauffer sous le vide, dans le même tube que celui qui a servi à les pulvériser.

Le tube de projection est donc introduit en entier dans un four électrique à résistances. Les deux électrodes de sortie sont reliées à la ligne communiquant avec le pont de Wheatstone par deux fils de même métal, sortant du four, au même endroit, pour éviter les effets thermo-électriques.

Pour réaliser des mesures de résistance en fonction de la température ayant un sens, j'ai dû m'astreindre à chauffer très lentement les dépôts (10° en 4 heures), de façon que l'équilibre de température entre l'intérieur du four et la couche placée dans le vide (10^{-4} mm.) du tube à projection soit réalisé à coup sûr.

D'autre part, il m'a fallu prévoir pour chacun des fours (deux douzaines par série) un système régulateur de température me per-

mettant de fixer la chauffe rapidement et avec sûreté à toute température comprise entre la température ambiante et 400°.

Pour cela, j'ai utilisé un tube capillaire en pyrex, coudé et terminé à un bout par un réservoir de volume déterminé suivant la sensibilité requise. Il se termine à l'autre bout par un rodage. Ce réservoir est rempli de mercure, dans lequel plonge un fil de tungstène soudé par l'intermédiaire d'un enrobage, et muni d'une perle de platine à son extrémité pour assurer un bon contact.

La partie régulatrice (fig. 13) se compose d'une pièce en fer doux, conique, s'ajustant à l'intérieur du rodage du régulateur.

Cette pièce est filetée axialement sur sa longueur de façon à permettre à une vis de tourner dans le filetage à frottement dur.

La vis est percée axialement d'un trou qui s'étend sur les trois quarts de sa longueur et qui est suivi d'un canal beaucoup plus fin s'étendant sur 1 cm. Dans ce canal s'engage à force une aiguille hypodermique en acier inoxydable.

En tournant le boulon, on peut faire varier la distance de l'extrémité de l'aiguille au niveau capillaire du mercure et, par conséquent, régler la température à laquelle le courant du relais passe entre A et B.

La vis porte, collé au silicate, un petit robinet de pyrex par lequel on peut aspirer un peu de mercure (à travers le canal de l'aiguille hypodermique) si l'on veut parfaire le réglage.

Ces régulateurs ont fonctionné sans arrêt, jour et nuit, pendant plus de deux années, m'assurant toutes les températures comprises entre 20° et 400° à un demi-degré près, ce qui était suffisant. L'autre partie du système de régulation, commandée par le régulateur, interrompt ou rétablit la chauffe; elle se compose d'un électro-aimant de sonnerie parcouru par un courant traversant le régulateur lorsque celui-ci établit le contact. L'électro-aimant commande une fourchette qui coupe ou établit le courant de chauffe.

Enfin, entre les bornes du régulateur, une capacité de quelques microfarads absorbe l'étincelle de rupture. On évite ainsi la pollution du mercure.

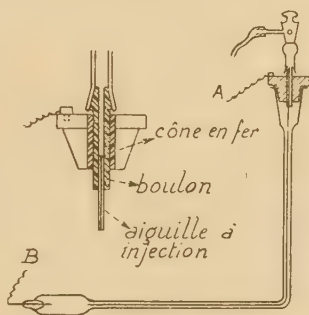


Fig. 13.

§ 2. Résultats. — J'ai suivi, de cette façon, l'évolution de trois douzaines de couches de différentes épaisseurs. La température de 310°, au-dessus de laquelle se produit un changement de sens d'évo-

lution pour les dépôts d'épaisseur supérieure à 220 m μ . se retrouve à 2° ou 3° près pour toutes les couches. Je vais donner les résultats de cette étude pour un dépôt de nickel dont l'épaisseur est de 350 m μ , et la résistance de 10,63 ω à 30°.

Avant de chauffer, le dépôt est stabilisé sous le vide à 30°. Puis je, fais croître très lentement la température, stabilisant celle-ci tous les 10° pour observer l'évolution de la résistance en fonction du temps.

Le réseau de courbes isothermes de la figure 14 traduit tous ces résultats.

Afin d'alléger le texte, je ne donne que quelques tableaux correspondant aux isothermes : 100°, 290°, 310°, 320°, 355°, 360°.

Isotherme 100° :

Chauffe 90°100°.

t°	R ω
90	10,63
92	10,63
95	10,64
96	10,65
97	10,66
98	10,665
99	10,671
100	10,68

Evolution à 100°.

Temps en jours	R ω
0	10,68
1	10,65
2	10,62
3	10,60
4	10,58
5	10,56
6	10,54
7	10,53
8	10,52
9	10,51
10	10,50
11	10,50

L'évolution terminée, j'ai laissé refroidir la couche jusqu'à la température ambiante. Puis je l'ai réchauffée lentement jusqu'à 100°.

Entre la température ambiante et 100°, la résistance s'est montrée parfaitement réversible en fonction de la température, et elle a repris, à 100°, la valeur 10,5 ω qu'elle avait acquise à la fin de son évolution normale (Courbe β , fig. 15).

Entre 25° et 100° les nouvelles valeurs de cette résistance sont parfaitement définies et réversibles en fonction de la température.

Je les ai portées dans le tableau suivant :

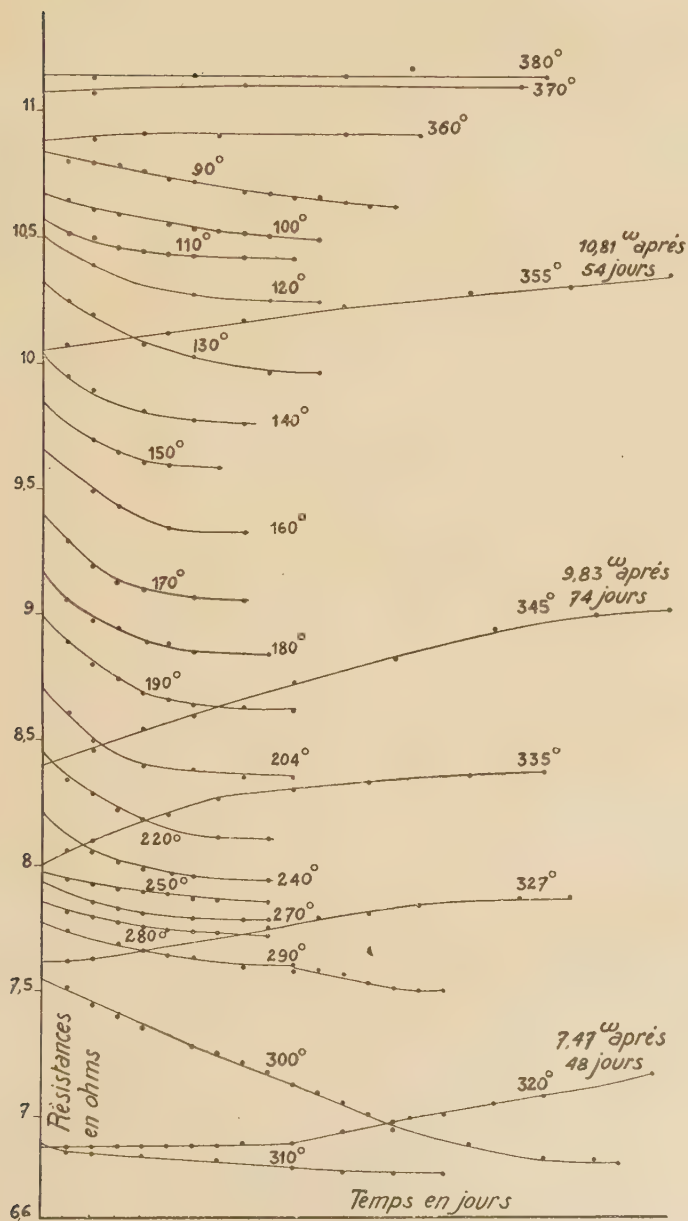


Fig. 14.

t°	R ^ω	t°	R ^ω	t°	R ^ω
25	10,08	50,5	10,19	76	10,312
26,5	10,10	52	10,198	78	10,315
28,5	10,107	54	10,200	81	10,342
30	10,117	57	10,215	82	10,372
32	10,12	59	10,230	84	10,388
35	10,125	61	10,236	85	10,392
38	10,135	62	10,240	87	10,400
40	10,146	64	10,25	88	10,416
43	10,157	67,5	10,265	90	10,426
45	10,165	69,5	10,272	92	10,438
46,2	10,17	71	10,288	95	10,462
48	10,177	72	10,300	98	10,480
		73	10,304	100	10,50

Le coefficient de température de la résistance entre 25° et 100° est donc de : $\frac{1}{10,08} \times \frac{0,42}{75} = 5,5 \times 10^{-4}$.

Isotherme 290° :

Chauffe 280°-290°.

t°	R ^ω
280	7,71
284	7,73
286,5	7,75
288	7,76
290	7,77

Evolution à 290°.

Temps en jours	R ^ω
0	7,77
1	7,74
2	7,70
3	7,69
4	7,66
5	7,645
6	7,63
7	7,61
8	7,59
10	7,586

Le 10^e jour de l'évolution, la résistance est brusquement refroidie de 290° à 22°, où elle prend la valeur 6,23 ω. En faisant croître la température jusqu'à 290°, la résistance prend la valeur 7,60 ω. Il y a donc réversibilité à moins de $\frac{1,5}{1000}$ (Courbe γ, fig. 15).

Temps en jours	R ^ω
10	7,60
11	7,59
12	7,56
13	7,53
14	7,51
15	7,50
16	7,50
19	7,50

A partir de cette valeur, la résistance reprend son évolution comme s'il ne s'était rien produit et atteint, à partir du 16^e jour, une valeur stable de 7,50 ω.

Isotherme 310°

Chauffage 300°-310°.

t°	R ^ω
300	6,812
304	6,840
306	6,86
308	6,877
310	6,894

Evolution à 310°.

Temps en jours	R ^ω
0	6,894
1	6,865
2	6,85
4	6,84
5	6,83
7	6,82
10	6,79
12	6,77
14	6,77
16	6,77

Isotherme 320° :

Chauffage 310°-320°.

t°	R ^ω
310	6,77
312	6,79
314	6,82
316	6,84
318	6,86
320	6,88

Evolution à 320°.

Temps en jours	R ^ω	Temps en jours	R ^ω	Temps en jours	R ^ω
0	6,88	12	6,93	33	7,22
2	»	14	6,98	35	7,25
3	»	16	7,01	38	7,30
4	»	18	7,05	40	7,36
5	»	20	7,08	42	7,4
6	6,9	22	7,11	43	7,47
8	6,88	24	7,16	44	»
9	»	27	7,18	45	»
10	»	29	»	48	»
11	6,91	31	7,20		

Refroidie de 320° à 20° , la résistance prend la valeur $4,86 \omega$. Réchauffée à 320° , elle passe à $7,47 \omega$ (Courbe δ , fig. 15).

Entre 20° et 320° , il y a réversibilité absolue.

Le coefficient de température α est égal à $1,79 \cdot 10^{-3}$.

Le tableau suivant donne entre 20° et 320° les valeurs de la nouvelle résistance :

t°	R^{ω}	t°	R^{ω}	t°	R^{ω}
20	4,86	110	5,2	230	6,45
40	»	130	5,4	240	6,55
50	4,87	150	5,6	250	6,18
60	4,90	170	5,85	270	6,85
70	4,93	190	6,05	290	7,1
80	4,95	200	6,15	303	7,2
90	5,05	210	6,25	320	7,47
100	5,1	220	6,4		

Isotherme 355° :

Chauffage $345-355^{\circ}$.

t	R^{ω}
345	9,83
348	9,91
350	9,96
353	10,02
355	10,06

Evolution à 355° .

Temps en jours	R^{ω}	Temps en jours	R^{ω}
0	10,06	30	10,43
1	10,08	35	10,50
5	10,125	40	10,56
8	10,18	42	10,62
12	10,23	44	10,70
17	10,28	46	10,77
21	10,31	50	10,81
25	10,36	52	»
		54	»

Le 42^e jour, un arrêt du chauffage fait décroître la température de 355° à 21°. A cette température, la résistance présente une valeur de 6,63 ω .

Le 43^e jour, la température étant revenue à 355°, la résistance prend la valeur 10,64 ω et continue normalement son évolution à cette température.

Isotherme 360° :

Chauffage 355°-360°.

t°	R ^ω
355	10,82
356	10,83
357	10,85
358	10,87
360	10,90

Evolution à 360°.

Temps en jours	R ^ω
0	10,90
2	10,90
4	10,92
7	10,92
12	10,92
15	10,92

Les évolutions isothermes au-dessus de 360° sont supprimées.

En refroidissant la couche qui a été recuite jusqu'à 390°, on obtient un dépôt dont la résistance électrique présente entre 30° et 390° une réversibilité absolue en fonction de la température.

La courbe qui représente les variations de la résistance montre, vers 360°, une concavité négative identique à celle que possède la courbe du nickel usuel à cette température.

On sait que le point de Curie du nickel ordinaire se trouve à 360°.

Le tableau suivant donne les valeurs de la résistance du dépôt recuit (au-dessus de son point de Curie) en fonction de la température (Courbe C', fig. 15).

t°	R ^ω	t°	R ^ω
30	6,9	250	9,15
46	6,96	271	9,48
70	7,09	287	9,71
94	7,29	308	10,01
116	7,46	330	10,45
123	7,55	340	10,61
140	7,75	350	10,80
165	8,12	360	10,95
200	8,51	370	11,10
220	8,78	380	11,15
240	9	390	11,22

Entre 30° et 380° , le coefficient de température est $1,73.10^{-3}$; entre 30° et 360° , il est : $1,78.10^{-3}$.

Si l'on joint les points représentatifs de la valeur de la résistance, son évolution terminée sur chaque isotherme, on obtient la courbe *C* (fig. 15). Elle correspond évidemment, à un échauffement infiniment lent du dépôt, depuis la température ambiante jusqu'à 390° .

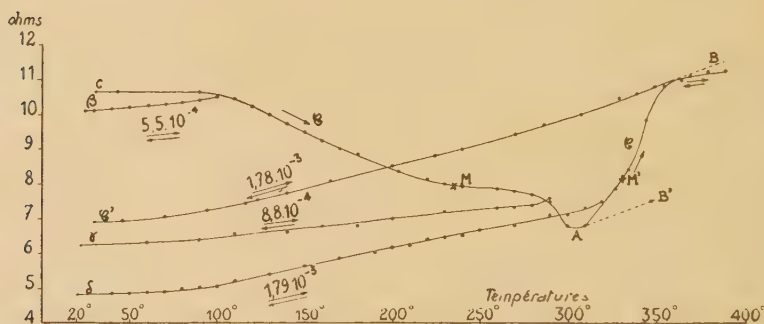


Fig. 15.

Cette courbe est, naturellement, irréversible. Le tableau suivant en donne les différents points.

t°	R^{ω}	t°	R^{ω}	t°	R^{ω}	t°	R^{ω}
90	10,63	160	9,33	250	7,85	320	7,47
100	10,50	170	9,06	260	7,88	327	7,87
110	10,42	180	8,85	270	7,78	335	8,375
120	10,25	190	8,61	280	7,71	345	9,83
130	9,97	204	8,35	290	7,50	355	10,81
140	9,76	220	8,11	300	6,812	360	10,98
150	9,59	240	7,938	310	6,77	370	11,10
						380	11,15
						390	11,22

Mais, en refroidissant le dépôt à partir d'un point figuratif quelconque *M* pris sur *C*, on obtient une courbe réversible, puisque le fait même de choisir ce point sur la courbe implique la suppression de toutes les évolutions au-dessous de la température qui lui correspond.

Il est à remarquer que les coefficients de température des courbes telles que β et γ (prises entre *C* et *A*) croissent en valeur absolue jusqu'en *A* (fig. 15).

Comme nous le verrons plus loin, ce fait est sans doute dû à

l'apparition progressive de la structure cristalline quand la température augmente jusqu'à 310° à partir de 30° .

A partir de A, les courbes obtenues en refroidissant un point M' ont sensiblement toujours le même coefficient de température : $1,79 \cdot 10^{-3}$ que celui de la courbe finale.

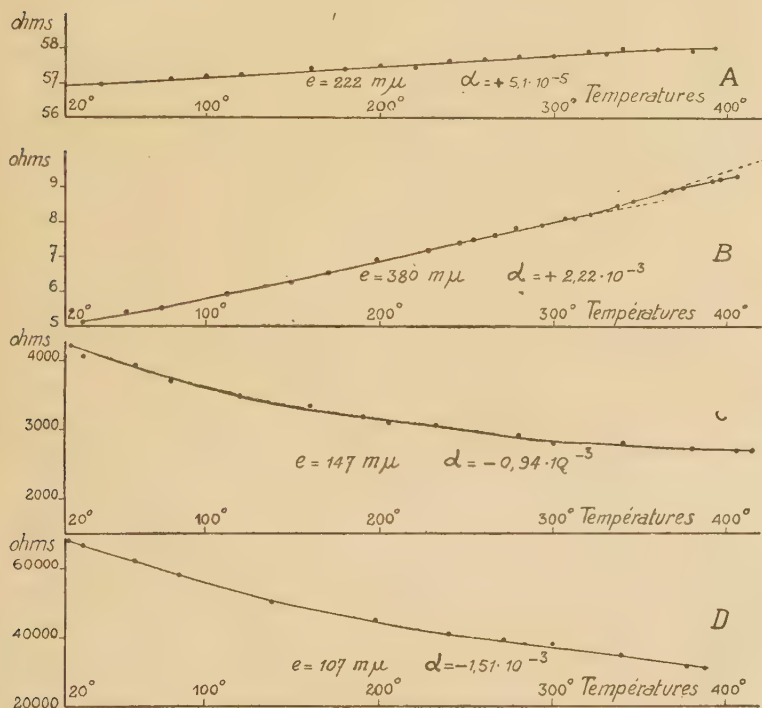


Fig. 16.

Je n'ai jamais pu observer au Plücker de dégagement gazeux qui provienne d'une désadsorption due à l'élévation de température. Pourtant, durant le chauffage, le vide tend à diminuer la valeur de la résistance de quelques millièmes (en valeur relative).

L'allure des courbes isothermes et de la courbe C entre 30° et 310° ne montre aucun « point de cristallisation » du dépôt, alors que celui-ci, amorphe à 30° , est pourtant cristallisé au-dessus de 310° .

Il se pourrait que l'absence de « point de cristallisation » soit due à la présence d'hydrogène adsorbé, ce dernier ne permettant qu'une

cristallisation progressive, s'accéléralant aux environs de 310° lorsque la désadsorption d'hydrogène est terminée. A chaque point de la courbe C' entre C et A correspondrait un équilibre entre la partie cristallisée et le reste encore amorphe du dépôt.

J'ai déjà montré que l'influence de l'air humide sur les couches non recuites se traduisait par une augmentation de résistance considérable.

Après recuit, les propriétés adsorbantes des dépôts d'épaisseur supérieure à 220 m μ sont très diminuées et se traduisent au plus par quelques pour cent d'augmentation de la résistance électrique.

Pour terminer ce chapitre, je donne les tableaux et les courbes qui définissent, après recuit au-dessus de 360°, les résistances de quatre dépôts d'épaisseurs différentes.

Deux de ces courbes (C, D) ont des coefficients de température négatifs (fig. 16).

e = 222 m μ		e = 380 m μ		e = 147 m μ		e = 107 m μ	
t°	R ω	t°	R ω	t°	R ω	t°	R ω
20°	56,9	25°	5,2	23°	4 163	22°	67 500
40°	57	55°	5,4	30°	4 050	30°	66 700
80°	57,1	75°	5,52	60°	3 940	60°	62 000
100°	57,2	112°	5,94	120°	3 700	85°	57 500
120°	57,25	149°	6,3	160°	3 460	138°	50 000
160°	57,4	170°	6,5	190°	3 350	198°	45 030
180°	57,4	198°	6,9	205°	3 160	240°	41 400
200°	57,5	228°	7,2	205°	3 100	272°	39 610
220°	57,4	246°	7,35	233°	3 060	300°	38 100
240°	57,62	254°	7,5	280°	2 920	340°	35 000
260°	57,7	266°	7,6	300°	2 850	378°	32 000
280°	57,8	278°	7,85	340°	2 800	388°	31 000
300°	57,8	293°	7,9	386°	2 700		
320°	57,9	307°	8,1	395°	2 700		
330°	57,85	312°	8,1				
340°	57,95	326°	8,2				
360°	57,98	338°	8,5				
380°	57,9	346°	8,6				
393°	58	348°	8,62				
		364°	8,85				
		368°	8,9				
		370°	8,92				
		374°	9				
		392°	9,2				
		395°	9,25				
		406°	9,35				

CHAPITRE III

Variation de la résistivité des couches minces de nickel en fonction de leur épaisseur.

J'ai pu obtenir, en faisant varier convenablement le temps de projection, toutes autres conditions égales d'ailleurs, des couches d'épaisseur variable, dont j'ai étudié séparément les propriétés électriques.

Après cette étude, j'ai pu tracer la courbe de résistivité des couches minces en fonction de leur épaisseur ; chaque couche ne fournissant qu'un point de cette courbe, il m'a donc fallu briser autant de tubes qu'il était nécessaire pour tracer cette courbe.

Les tubes étant brisés, et les dimensions de la couche mesurées (surface et épaisseur), j'en déduisis la résistivité par la relation :

$$\rho = \frac{R \times e \times l}{L} \quad (e = \text{épaisseur}, l = \text{largeur}, L = \text{longueur}).$$

§ 1. Mesure de l'épaisseur des dépôts. — J'ai déterminé l'épaisseur de chaque dépôt par la méthode pondérale, à l'aide d'une microbalance apériodique de G. Longue, pouvant donner 1/100 de milligramme par division.

Après avoir coupé au diamant la plaque-support et son dépôt, entre les plages d'or, je la pesais immédiatement à la microbalance.

Je faisais ensuite disparaître le dépôt à l'aide de l'acide azotique, je rinçais, je séchais sous le vide et je repesais le support nu.

La différence me donnait le poids du dépôt avec une erreur absolue de 0,005 mg.

Je dois, naturellement, ajouter que les précautions habituelles ont été prises pour obtenir de la balance le maximum de fidélité (Mesures très longues avec dérive soigneusement étudiée, avant et après chaque mesure, utilisation de tares de verre de même nature et de volumes très voisins de celui du support pour éviter la correction d'Archimède, etc.). La surface des dépôts n'étant jamais bien rectangulaire, j'ai dû pour la mesurer, la décomposer en surfaces géométriques élémentaires, dont je déterminais les dimensions avec suffisamment de précision à l'aide du petit comparateur Baudouin qui sert à la mesure des spectres.

L'épaisseur e m'était donnée en faisant le quotient de la masse du dépôt par le produit de la surface et de la densité du nickel, que j'ai prise égale à 8,7.

Au-dessous de 100 m μ l'erreur relative est inférieure à $\frac{0,005}{0,126} < 4$ o/o, et d'autant plus que l'épaisseur est plus élevée. Par exemple à 222 m μ , elle n'est plus que de 1,5 o/o (222 $\pm$ 3 m μ). Elle devient de plus en plus importante à mesure que l'épaisseur diminue, de telle sorte qu'au-dessous de 70 m μ elle atteint déjà $\frac{0,005}{0,8} = 6$ o/o.

Il en résulte qu'au-dessous de 70 m μ , ces mesures pondérales n'ont plus grand sens.

§ 2. Résultats expérimentaux.

d densité optique	e épaisseur en m μ	Résistivité en ohms/cm		log. $\frac{\rho}{\rho_u}$		$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dt}$
		non recuit	recuit	non recuit	recuit	
opaque	1 458	7,32. 10 ⁻⁴	6,29. 10 ⁻⁵	1,925	0,858	+ 4,39. 10 ⁻³
opaque	1 112	7,32. 10 ⁻⁴	7,15. 10 ⁻⁵	1,925	0,910	+ 4,2. 10 ⁻³
opaque	722	7,4. 10 ⁻⁴	9,94. 10 ⁻⁵	1,93	1,05	+ 3,95. 10 ⁻³
opaque	462	7,38. 10 ⁻⁴	0,188. 10 ⁻³	1,929	1,335	+ 3,25. 10 ⁻³
3	380	7,28. 10 ⁻⁴	0,266. 10 ⁻³	1,923	1,485	+ 2,22. 10 ⁻³
2,95	264	7,23. 10 ⁻⁴	0,439. 10 ⁻³	1,92	1,703	+ 5,10. 10 ⁻⁴
2,9	222	7,26. 10 ⁻⁴	0,865. 10 ⁻³	1,9815	1,997	+ 5,1. 10 ⁻⁵
2,69	178	7,23. 10 ⁻⁴	0,149. 10 ⁻²	1,92	2,233	- 0,5. 10 ⁻⁵
0,937	147	0,376. 10 ⁻⁴	0,0294	2,62	3,528	- 0,946. 10 ⁻³
0,36	107	0,102	0,378	4,069	4,637	- 1,51. 10 ⁻³
0,26	93	0,657	32,35	4,878	5,57	- 2,26. 10 ⁻³
0,25	90	10,524	0,828	6,082	4,975	- 1,69. 10 ⁻³
0,26	70	3,43	1,382	5,595	5,2	- 2,01. 10 ⁻³
0,23	38	11,4	2,818	6,115	5,51	- 2,38. 10 ⁻³

$\rho_u = 8,7.10^{-6}$ ohm/cm = résistivité moyenne du nickel usuel.

Courbe du nickel non recuit. — Au delà de 178 m μ le métal non recuit peut être considéré comme massif. Mais il est loin de posséder les propriétés du nickel usuel. D'abord son apparence est noirâtre. Ensuite sa résistivité : 7,4. 10⁻⁴ ohm/cm. est environ 88 fois plus élevée que celle du nickel ordinaire.

La loi expérimentale représentant la courbe de la figure 17, valable entre 70 m μ et 1 458 m μ peut être décomposée en deux régions d'équations :

$\log\left(\frac{\rho}{\rho_u}\right) = 5,6 - 1\,539 (e - 70.70^{-7})$ (e en cm.) valable entre 70 m μ et 160 m μ .

et : $\log\left(\frac{\rho}{\rho_u}\right) = 1,9$ valable au-dessus de 178 m μ .

Ces deux régions sont reliées entre 160 m μ et 178 m μ par une très petite zone curviligne non représentable algébriquement.

Courbe du nickel recuit. — Après recuit prolongé, suivi d'un refroidissement à la température ambiante, les points représentatifs de la résistivité en fonction de l'épaisseur se placent sur une courbe différente de celle du nickel non recuit (fig. 17).

Cette nouvelle courbe montre que le recuit produit une augmentation de résistivité des dépôts dont l'épaisseur est comprise entre 90 m μ et 220 m μ . De part et d'autre de ces valeurs il y a, au contraire, diminution de résistivité sous l'influence du recuit. Manquant de faits, je ne pourrais pas interpréter le phénomène au-dessous de 90 m μ .

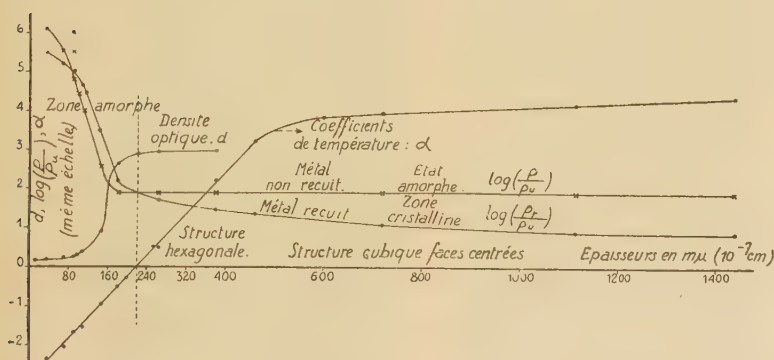


Fig. 17.

D'autre part, la courbe reliant les coefficients de température aux épaisseurs présente, entre 100 m μ et 480 m μ , une partie rectiligne obéissant très sensiblement à l'équation $\alpha = |e - 220 \cdot 10^{-7}|^{1,34}$ (e en cm.). Il est, d'ailleurs, possible que la linéarité soit vérifiée pour des épaisseurs plus faibles, mais l'imprécision de mes mesures pondérables ne me permet pas de l'affirmer.

Toujours est-il que le coefficient de température, négatif au-dessous de 220 m μ , devient positif au-dessus de cette valeur, continue à croître linéairement en fonction de l'épaisseur jusqu'aux environs de 500 m μ , et finit par atteindre la valeur de $+4,4 \cdot 10^{-3}$, sensiblement constante pour les épaisseurs supérieures.

L'examen de la courbe des coefficients de température présente un intérêt pratique évident. Il montre la possibilité de construire des couches de nickel stables à toute température inférieure à 400°, et dont le coefficient de température a telle valeur que l'on désire, choisie à l'avance entre $-1,6 \cdot 10^{-3}$ et $+4,4 \cdot 10^{-3}$ et de réaliser ainsi la résis-

tance de compensation de tout dispositif électrique dont le coefficient de température est compris entre :

$$+ 1,6.10^{-3} \quad \text{et} \quad - 4,4.10^{-3}.$$

Finalement, l'état métallique (caractérisé nécessairement par un coefficient de température positif) n'apparaît qu'au-dessus de 220 m μ et évolue lentement (ρ et α fonction de e jusqu'à 500 m μ) quand l'épaisseur croît, vers un état définitif, caractérisé par une résistivité et un coefficient de température bien déterminés, égaux, respectivement à $62,9.10^{-6}$ ohm/cm. et $4,39.10^{-3}$.

Pour une épaisseur de 1458 m μ , la résistivité est de $6,29.10^{-5}$ ohm/cm. ($\alpha = 4,4.10^{-3}$), sept fois plus élevée que celle du nickel usuel.

L'examen microscopique de ces dépôts décèle, d'ailleurs, un aspect très finement pulvérulent. Comme je l'ai déjà fait remarquer, les fluctuations d'épaisseur causées par l'existence des groupements d'atomes peuvent, en première approximation, expliquer l'excès de résistivité des couches minces sur celle du métal à l'état compact.

§ 3. Opacité. Action des rayons ultra-violet. Biréfringence — J'ai pu, après pesée des supports encore garnis de leur dépôt, mesurer l'opacité de ceux-ci au microphotomètre Jobin et Yvon.

Cette opacité (mesurée avec la radiation jaune $\lambda = 0,571 \mu$) croît rapidement entre 100 m μ et 200 m μ , après être restée sensiblement constante au-dessous de la première valeur.

Au-dessus de 250 m μ , les dépôts deviennent très rapidement opaques.

D'autre part, les rayons ultra-violet n'ont aucune influence sur la résistivité des couches (du moins celles où $e > 70$ m μ) et, pour les dépôts d'épaisseur inférieure à 220 m μ , recuits ou non, aucune biréfringence n'est visible.

Enfin, les lames de forte épaisseur ($e > 500$ m μ), noires avant recuit, prennent un aspect blanc colloïdal sous l'action de la température.

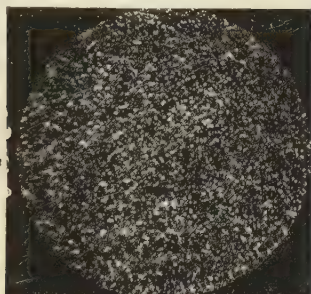
§ 4. Structure. — La planche II représente des microphotographies de dépôts, prises par réflexion, dans les mêmes conditions d'éclairage (Grossissement 210).

A mesure que l'épaisseur augmente de A à D, on remarque l'accroissement de densité des particules, qui sont constituées par des groupes d'atomes en nombre considérable.

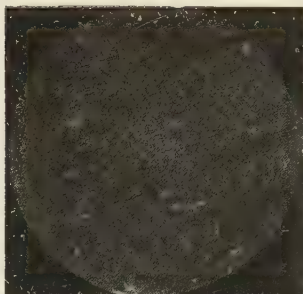
Je signale également les différences d'aspect présentées par deux lames D et E d'épaisseurs élevées, 1458 m μ et 1000 m μ ; l'une non recuite : E (fond sombre très finement pulvérulent); l'autre recuite : D, montrant l'existence de nombreuses particules d'aspect cristallin.

Enfin, j'ai rayé, avec une aiguille, des dépôts peu épais ($e \approx 70$ m μ).

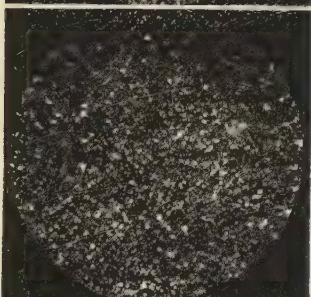
D
1458 mμ



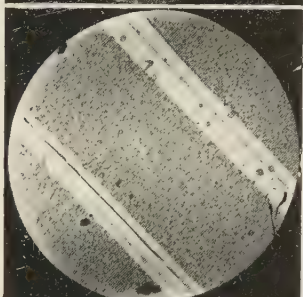
E
1000 mμ



C
462 mμ



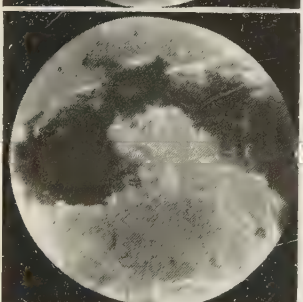
F



B
222 mμ



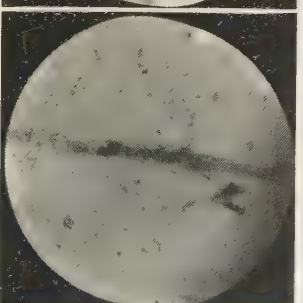
G



A
38 mμ



H





En les observant par transparence au microscope, on aperçoit nettement une rayure blanche se détachant sur un fond « d'aspect continu ». Sur ce fond sombre apparaissent de petits groupements (cliché F).

§ 5. Observations aux rayons X [49] (Planche III). — J'ai déjà dit que les dépôts non recuits étaient amorphes.

Leurs clichés de rayons X donnent un anneau de diffraction qui est dû à des groupements d'atomes intervenant dans chaque groupe en petit nombre pour les dépôts de faible épaisseur car l'anneau diffusé est large, et en plus grand nombre dans les dépôts plus épais où l'anneau de diffraction est plus intense et mieux défini (cliché 4).

D'autre part l'homogénéité de l'anneau de diffraction prouve que les groupements d'atomes réalisent dans l'espace toutes les orientations statistiques sans être influencés par le support.

Chaque couche d'atomes à l'intérieur d'un groupement est un assemblage hexagonal d'atomes au contact, leur centre étant en A (fig. 12).

Les couches successives s'empilent de telle sorte que leurs atomes reposent sur les vides A, ou B, ou C de la première.

Lorsque les dépôts sont amorphes, la succession des strates n'est soumise à aucune loi. On peut avoir par exemple A, C, A, B, A... ce qui ne donne lieu à aucune structure.

Lorsqu'on soumet les dépôts de nickel à un recuit prolongé (410° pendant 5 mois), trois zones de structures différentes apparaissent suivant l'épaisseur.

1° *Au-dessous de 220 mμ.* — On observe toujours un arrangement atomique totalement désordonné (caractérisé par des couches se succédant sans ordre), et des anneaux de diffusion homogène prouvant l'absence complète d'orientation des cristallites par le support (cliché 4).

Cependant, le recuit augmente les dimensions des groupements d'atomes, ce qui nous explique l'augmentation corrélatrice de résistivité, puisque l'amplitude relative des fluctuations d'épaisseur a augmenté.

2° *Entre 220 mμ et 360 mμ.* — Le diagramme de rayons X au-dessus de 220 mμ subit une modification profonde.

Avec la raie intense correspondant à l'intervalle $2,01 \text{ \AA}$ entre couches dans chaque groupement, apparaît une nouvelle raie révélant l'équidistance $2,16 \text{ \AA}$. Cette équidistance est celle des plans : A_1A_1 , A_2A_2 et A_3A_3 , $A'A_6...$ (cliché 3).

L'arête $a = 4,02 \text{ \AA}$. Quant au paramètre $c = A_1A_2$ il vaut $2,50 \text{ \AA}$. Le rapport $\frac{c}{a} = 1,61$ ($1,63$ aux erreurs de mesures près, ce qui caractérise l'assemblage hexagonal de sphères).

Une première structure apparaît donc : celle du système hexagonal.

Les couches d'atomes se succèdent dans l'ordre AB, AB, AB... Entre deux couches A il y a une couche B, tous les atomes formant un ensemble compact (fig. 18 A et 18 B).

Corrélativement à l'apparition de l'état cristallin, le coefficient de température, qui était nul à 220 m μ , devient positif et croît avec l'épaisseur.

3° Au-dessus de 360 m μ . — La raie précédente à 2,16 Å disparaît, et, avec la raie intense à 2,64 Å (équidistance des couches stratifiées) est visible, très élargie, la raie d'intervalle 1,74 Å qui caractérise le cube à faces centrées du nickel usuel d'arête $a = 3,52$ Å (cliché 2).

Sous l'influence du recuit qui produit des déplacements relatifs des couches atomiques, l'état amorphe donne donc d'abord la symétrie hexagonale (entre 220 m μ et 360 m μ) puis, pour des épaisseurs plus grandes, une symétrie d'ordre plus élevé. Les couches se succèdent dans l'ordre ABC, ABC, ABC.

La structure hexagonale est donc inter-

médiaire entre l'état amorphe et l'état complètement ordonné.

A mesure que l'épaisseur croît, l'arrangement cubique se perfectionne

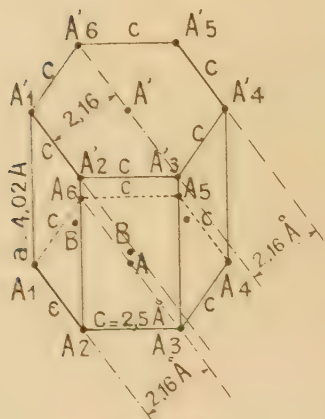


Fig. 18 A.

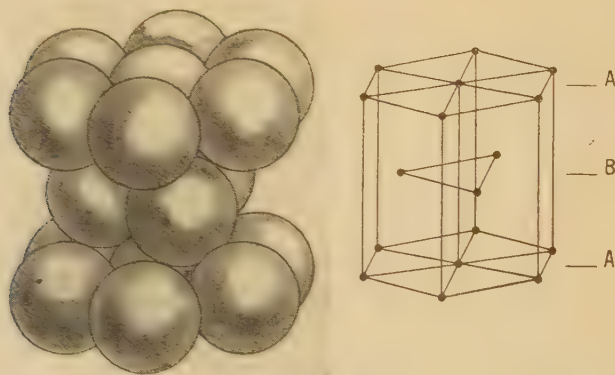


Fig. 18 B.

et vers 14 000 Å, les clichés révèlent toutes les raies du nickel (fig. 19) (cliché 1).

Corrélativement, la résistivité décroît sous l'influence de la cristallisation, c'est-à-dire à partir de 220 m μ , jusqu'à ce qu'elle atteigne, vers les fortes épaisseurs (1 458 m μ), une valeur sensiblement constante : $6.29.10^{-5}$ ohm/cm.

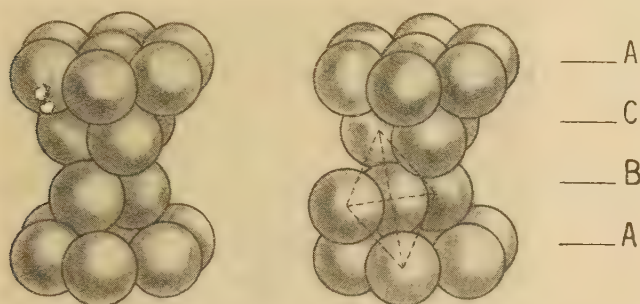


Fig. 19.

*
* *

En résumé, la courbe de résistivité du nickel non recuit correspond à un état amorphe, tandis que celle du nickel recuit présente trois zones : la première amorphe au-dessous de 220 m μ ; la deuxième à structure hexagonale entre 220 m μ et 360 m μ ; la troisième présentant au-dessus de 360 m μ la structure cubique à faces centrées du nickel usuel.

Cette valeur critique de 220 m μ , au-dessus de laquelle se manifeste l'état métallique des dépôts cathodiques de nickel sur support de verre a été retrouvée, dans l'étude du magnétisme, par différents auteurs opérant dans des conditions très diverses.

Parmi eux nous pouvons citer :

1^o Maurain (1902) qui, en étudiant des dépôts de nickel obtenus par électrolyse sur des supports différents : laiton, cuivre, zinc, platine, or, dans un champ magnétique allant jusqu'à 18 gauss, trouva que l'aimantation n'était bien définie que pour les couches d'épaisseur supérieure à 201,5 m μ , (valeur qu'il estime inférieure à la réalité) ;

2^o Sorensen (1924) qui, de son côté, trouva une diminution considérable du champ coercitif au-dessous de 220 m μ pour des dépôts de nickel obtenus par distillation sur un support de cuivre ou d'étain, etc., etc.

Il semble bien, en définitive, que cette valeur de 220 m μ soit indépendante des ions du support.

De nombreux auteurs attribuent à une influence unique : celle du

support, l'existence d'une épaisseur critique. Il semble pourtant qu'il y ait au moins deux faits à invoquer :

1° Les attractions du support sur les atomes déposés. Ces forces dont la moyenne est normale au support s'exercent sur des atomes neutres et obéissent à la loi de Van der Waals-London, qui est connue pour s'exercer à distance atomique ;

2° Les attractions des atomes entre eux, provoquant dès leur dépôt la formation de groupements atomiques. Ces forces sont du même type que les premières. Leur moyenne est tangente au support. Leur influence sur le « rassemblement » des atomes semble donc prépondérante.

On peut alors imaginer que la densité de ces groupements croît avec l'épaisseur du dépôt jusqu'à atteindre une certaine valeur maxima qui correspondrait au coude de la courbe de résistivité du nickel non recuit.

La valeur de l'épaisseur critique dépendrait donc dans une certaine mesure du support, mais surtout de la nature des atomes métalliques déposés.

En tous cas, l'influence de l'état de propreté du support est considérable.

Was [14], dans un travail récent, a montré que des couches d'or déposées sur des supports propres de quartz ou de verre ont la même valeur d'épaisseur critique pour la conductibilité, soit : 100 Å.

Au contraire, cette épaisseur critique est diminuée par la présence d'impuretés sur le support (support non dégazé avant projection) et passe par exemple de 100 Å (support dégazé) à 50 Å (support non dégazé). Remarquons que la conductibilité massique apparaît plus rapidement quand il se trouve des impuretés sur le support.

Je dois signaler que la valeur critique obtenue par Was pour ses films d'or n'a nécessité aucun recuit, contrairement au nickel de mes dépôts.

Par conséquent, ou bien Was opérait ses dépôts sous une tension élevée, ce qui pouvait produire un recuit du métal déposé, ou bien il opérait à basse tension, ce qu'il ne précise malheureusement pas... Dans ce dernier cas, la nécessité de recuire pour faire apparaître l'état cristallin serait donc liée à la nature du métal.

Enfin, tout récemment aussi, G. P. Thomson [77] a étudié, à l'aide de la diffraction des rayons cathodiques, la structure du nickel obtenu par projection cathodique sur du sel gemme.

Il a trouvé une structure hexagonale ($\frac{c}{a} = 1,64$), sans même recuire les dépôts ; mais, pendant la pulvérisation, le sel gemme s'échauffait notablement, au point que « même après avoir fait tomber le vide, il était trop chaud pour pouvoir être tenu à la main ».

Il est évident que Thomson utilisait pour ses projections des ten-

sions et des intensités trop élevées d'où résultait un échauffement du support produisant un recuit du dépôt.

En supposant, dans ces conditions, que l'épaisseur des films de Thomson soit comprise entre 220 m μ et 360 m μ , ce qu'il ne précise pas, ses résultats seraient en concordance avec les miens.

D'ailleurs, si cette épaisseur est supérieure à 360 m μ , on peut admettre qu'un recuit insuffisant produit d'abord la structure hexagonale avant de donner la symétrie cubique à plus haute température.

Nos résultats seront également en accord, sous ces hypothèses, avec ceux de Bredig et Bergkamp^[73] qui ont signalé en 1931 que le nickel, de structure hexagonale obtenu par pulvérisation cathodique, donne, par échauffement, la structure cubique à faces centrées.

Je crois qu'en opérant leur pulvérisation à basse tension, ces auteurs auraient décelé une variété amorphe.

Il est évident que l'énorme variété des résultats (pour ne pas parler d'incohérence) obtenus par tant d'auteurs, dans toutes les études portant sur les lames minces, s'explique en grande partie par la variété des conditions dans lesquelles ils opèrent.

..

En résumé. — On obtient par recuit des couches minces de nickel deux sortes de résistances :

I. Les dépôts d'épaisseur inférieure à 220 m μ dont la résistivité très élevée se comporte, vis-à-vis de la température, comme celle d'un semi-conducteur. Pour ces dépôts, l'accroissement de la conductibilité sous l'influence d'une élévation de température serait la résultante de trois effets :

1° Une augmentation du nombre d'électrons libres avec la température ;

2° Une diminution de l'amplitude relative des fluctuations d'épaisseur sous l'effet d'uniformisation de la température ;

3° Une diminution du libre parcours moyen quand la température s'élève.

Les deux premiers effets l'emporteraient sur le troisième, et d'autant plus que l'épaisseur du dépôt est plus faible.

Comme pour les semi-conducteurs, la moindre trace d'impuretés produit sur les couches très minces des anomalies de conductibilité, en général une augmentation de celle-ci (les impuretés fonctionnant comme des sources d'électrons libres).

II. Les dépôts d'épaisseur supérieure à 220 m μ dans lesquels apparaît une structure cristalline à l'intérieur des groupements d'atomes et dont la résistivité croît avec la température. Là encore, trois effets sont à considérer :

1° Dans les zones cristallisées, le nombre des électrons de conduction qui est, comme pour un métal, indépendant de la température;

2° D'autre part, le libre parcours moyen des électrons, qui décroît toujours comme $\frac{1}{T}$;

3° Enfin l'accroissement de conductibilité dû à la diminution d'amplitude relative des fluctuations d'épaisseur sous l'effet de la température; cet effet est beaucoup moins important qu'aux faibles épaisseurs.

Pour ces trois raisons, la résistivité croîtrait avec la température.

Par compensation entre ces divers phénomènes, on peut expliquer l'existence d'un coefficient de température voisin de zéro à 220 m μ .

Le fait que l'existence de groupements d'atomes en réseaux à deux dimensions produit la semi-conductibilité, tandis que les propriétés métalliques apparaissent avec les réseaux tridimensionnels peut s'interpréter ainsi :

Dans le cas des atomes disposés à l'intérieur d'un groupement, en couches régulières, mais irrégulièrement disposées (donc ne créant pas encore le cristal) la zone des niveaux quantiques (complètement remplie d'électrons) est séparée de la zone d'excitation par un intervalle de valeur énergétique finie de l'ordre de quelques volts.

Grâce à l'élévation de température, qui crée une agitation thermique suffisante, les électrons de la zone des niveaux quantiques peuvent acquérir une énergie suffisante pour traverser l'intervalle prohibé et atteindre la zone des niveaux libres d'excitation.

Ici, le nombre des électrons est moindre que le nombre de places disponibles, et les électrons transmettront le courant car ils pourront se répartir sur les niveaux en modifiant leur énergie et leur quantité de mouvement.

Il y a bien semi-conductibilité.

Quand par suite d'une élévation de température la cristallisation apparaît par le glissement relatif des plans d'atomes les uns sur les autres ($e > 220$ m μ) la zone d'excitation se trouve superposée à la zone normale, sans laisser d'espace entre elles deux; on a alors dans le cristal une zone continue de $2N$ niveaux dans laquelle ne se trouvent que $2N$ électrons (N est le nombre d'atomes du cristal).

Il reste donc $2N$ places libres (le niveau admet 2 électrons).

D'où conductibilité métallique : à toute température tous les électrons de valence du cristal peuvent participer à la conductibilité.

CHAPITRE IV

Etude des propriétés magnétiques.

Ayant mis au point la technique des dépôts et étudié suffisamment pour la suite de ce travail leurs propriétés conductrices et leur variation de structure en fonction de l'épaisseur et de la température, j'ai pu aborder l'étude de leurs propriétés magnétiques. Cette étude m'a permis de relier l'apparition du ferromagnétisme aux phénomènes présentés par l'étude de la structure et de la conductibilité.

Il y a quelques années, certains physiciens américains signalèrent que les dépôts cathodiques de nickel obtenus dans l'hydrogène, ainsi que ceux de fer ou de cobalt obtenus dans l'argon ou l'hélium, n'étaient pas ferromagnétiques [18].

Ces dépôts, non ferromagnétiques avant recuit, soumis à une forte élévation de température, devenaient au contraire très ferromagnétiques.

Malheureusement, les phénomènes observés n'étaient guère reproductibles, du fait des mauvaises conditions expérimentales employées. Citons, par exemple : l'absence ou l'insuffisance de dégazage, l'utilisation d'une tension de projection trop élevée, et aussi la mesure des propriétés électriques ou magnétiques effectuée à l'air libre.

Je résume brièvement l'essentiel de leurs observations :

En 1925, Ingersoll et de Vinney trouvèrent que des pellicules de nickel préparées par pulvérisation dans l'hydrogène sur des « surfaces planes », sous une tension de 1 000 V, n'étaient pas ferromagnétiques, mais le devenaient après un chauffage à 350° (1).

Ils n'observaient pas ce phénomène sur les couches très épaisses, ou sur celles obtenues sous la tension de décharge d'une bobine à induction (c'est-à-dire à très haute tension).

Corrélativement, l'apparition du ferromagnétisme s'accompagnait d'une diminution de résistance.

En ce qui concerne la structure, l'analyse aux rayons X (méthode des poudres) décela le réseau cubique après recuit. Les auteurs en déduisirent : « qu'avant chauffage les couches étaient vraisemblablement amorphes ».

(1) Ce ferromagnétisme était décelé par la déviation que subissait, dans un champ uniforme, un dépôt de grande surface suspendu à un fil de torsion. Cette méthode était sujette à erreur du fait que les mesures étaient faites dans l'air, et qu'en chaque point du dépôt le champ était mal défini.

En 1927, Ingersoll et Hanawalt reprirent leurs expériences et retrouvèrent les mêmes phénomènes. Mais, cette fois, l'analyse aux rayons X leur donna, avant comme après chauffage, l'apparence d'une même structure cristalline, cubique à faces centrées. Cependant, avant recuit les réseaux paraissaient dilatés de 20 o/o au-dessus de la valeur normale! Cette anomalie disparaissait par chauffage...

Ils conclurent en précisant leur intention de reprendre leur travail avec une meilleure technique...

Vers la même époque, Sorensen, puis Edwards, en utilisant la méthode de l'évaporation thermique, obtinrent sur des supports d'aluminium, des dépôts faiblement ferromagnétiques, qui, par recuit, accusèrent un ferromagnétisme intense.

Ils attribuèrent ces particularités à des modifications de l'état cristallin dues à l'influence de la température, mais ils ne précisèrent pas leurs résultats, car ils ne firent aucune observation aux rayons X et n'étudièrent pas les variations possibles de conductibilité.

Pour terminer, je signale que, dès 1901, Maurain en étudiant les propriétés magnétiques des couches minces de nickel, déposées par électrolyse sur des métaux très différents (cuivre, zinc, platine, or, laiton) en présence d'un champ magnétique avait constaté que le nickel n'acquerrait d'aimantation bien définie qu'au-dessus d'une épaisseur de 200 m μ (80 m μ pour le fer dans les mêmes conditions).

Méthode. — Les résultats obtenus par l'étude de la conductibilité m'ont convaincu des avantages tout particuliers qu'il y a à opérer à l'abri de l'air, en tube scellé.

Mettre au point une technique de mesure du magnétisme selon les méthodes habituelles m'a paru téméraire. J'ai considéré comme avantageux de profiter des progrès de la technique des amplificateurs pour mettre au point une méthode d'induction dont je vais, maintenant, donner le principe.

Soient deux bobines coaxiales, A et B, de même surface totale, mais de diamètres moyens (donc de nombre de spires) très différents. A est intérieure à B. L'ensemble A + B (monté en opposition) est placé dans un champ magnétique oscillant, dont la direction est parallèle à leur axe commun, et qui peut être considéré comme uniforme sur toute l'étendue des bobines. Les extrémités du système A + B sont connectées à un amplificateur de mesure. Si l'équilibre des flux est correctement réalisé, l'amplificateur reste sans réponse.

Introduisons, à l'intérieur de A un tube de verre recouvert d'un dépôt métallique magnétique. L'équilibre est rompu. L'amplificateur décèle une f. é. m. de déséquilibre que l'on peut mesurer en amplitude et en phase et qui permet de connaître à la fois la perméabilité moyenne et la conductibilité de la substance, à la fréquence du champ magnétique appliqué. Cette technique de mesures m'a paru

répondre pleinement à l'objet que je m'étais proposé. Elle est susceptible *de rendre* d'excellents services dans l'étude des courants de Foucault, dans celle du paramagnétisme, et je la crois en particulier très commode pour l'étude magnétique des poudres. Cependant afin d'alléger considérablement le texte de ce travail, les détails de construction et de mise en œuvre, ainsi que la théorie complète de l'appareil seront publiés séparément.

Production du dépôt de nickel. — Je terminerai ce chapitre par la description de l'appareil producteur de dépôts cathodiques cylindriques.

L'étude des propriétés magnétiques a été faite sous le vide.

Le dépôt est effectué sur un cylindre de verre fendu longitudinalement, qui peut coulisser tout en restant dans le vide, le long d'un guide formé par un long tube de verre.

Cette translation amène le cylindre de dépôt à l'intérieur des bobines de mesure, où il induit une f. é. m. que l'on mesure.

L'appareil de projection se compose d'un tube de pyrex dont la forme est indiquée par la figure 20 et qui est fermé par un rodage piscéiné ⁽¹⁾.

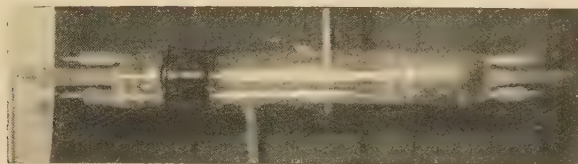


Fig. 20.

Ce dernier, en plus d'un Plücker auxiliaire, porte deux gros enrobages de tungstène : le premier, excentré supporte une longue tige d'aluminium à l'extrémité de laquelle se visse le support d'une cathode cylindrique de nickel. Le porte à faux est diminué par le fait que cette cathode repose à frottement doux sur des redents aménagés pendant le travail du verre sur la paroi du tube.

L'ensemble possède une symétrie de révolution : En tournant le rodage on entraîne la cathode.

Le deuxième enrobage porte un tube de verre bien centré dans l'axe général. Son électrode de tungstène communique par l'intermé-

⁽¹⁾ De plus amples détails sont donnés dans une publication séparée intitulée : « Mesure des perméabilités dans les champs faibles ».

diaire d'un fil de platine avec une tige d'aluminium vissée dans un cylindre de même métal mais de diamètre légèrement supérieur qui constitue l'anode.

C'est ce cylindre métallique qui supporte le petit cylindre de verre fendu longitudinalement qui recevra le dépôt métallique.

Enfin un long tube de verre, soudé à l'extrémité de l'appareil et bien centré supporte l'autre extrémité de l'anode. Ce tube sert de guide au cylindre de dépôt lorsqu'on dirige celui-ci à l'intérieur des bobines de mesure.

L'appareil porte deux Plückers auxiliaires. Son purgeage, avant toute pulvérisation, s'effectue suivant la technique utilisée pour l'étude de la conductibilité, c'est-à-dire qu'il comporte un premier chauffage au four à résistances suivi d'un chauffage au rouge, par induction, des masses métalliques, alternativement sous le vide de la pompe double à palettes, et dans l'hydrogène ionisé.

Cette deuxième opération est suivie d'un autre purgeage au four à résistances.

Le support de verre mobile est nettoyé dans les mêmes conditions que les lames de verre support des tubes de conductibilité (nettoyage aux vapeurs nitreuses et à l'eau distillée) Le dépôt de nickel s'effectue dans les conditions électriques employées pour l'étude des propriétés électriques.

J'ai pu ainsi obtenir plusieurs couches de nickel sous forme de cylindres fendus longitudinalement, de 4 cm. de longueur, et dont les épaisseurs varient suivant la durée de leur temps de projection.

CHAPITRE V

Résultats.

Mon plus grand effort a été de mettre au point cette nouvelle méthode de mesure du ferromagnétisme. Il m'est resté peu de temps pour son utilisation à des séries de mesures.

Mes mesures sur le nickel restent donc purement qualitatives et n'ont, d'ailleurs, porté que sur quelques couches.

Au surplus, l'objet initial de ce travail était de contrôler les assertions d'Ingersoll suivant lesquelles le recuit aurait une grande influence sur l'apparition du ferromagnétisme, et de relier ce phénomène à ceux que présentent l'étude de la structure et de la conductibilité.

Ce but, comme on le verra, se trouve pleinement atteint.

J'ai pu constater :

1° Que les couches épaisses (de l'ordre du micron), possèdent, avant recuit, une faible hystérèse.

Après un chauffage prolongé, l'hystérèse et la perméabilité augmentent dans de fortes proportions (pour des valeurs du champ magnétique variant de 0 à 24 gauss).

2° Que les couches dont l'épaisseur est inférieure à 360 m μ , possèdent, avant recuit, une faible perméabilité et une hystérèse extrêmement faible, elles ne subissent, sous l'influence du recuit, si long soit-il, aucune modification importante de leur magnétisme.

D'après mes mesures, la très faible variation qui tendrait à se produire, aurait le sens d'une augmentation.

Le tableau suivant donne les valeurs de la perméabilité observée sur trois couches d'épaisseurs différentes, avant et après chauffage, et pour des champs compris entre 1 et 24 gauss.

H (gauss)	Couche de 110 m μ		Couche de 302 m μ		Couche de 1 μ 4	
	avant recuit Amorphe	après recuit Amorphe	avant recuit Amorphe	après recuit structure hexagonale	avant recuit Amorphe	après recuit structure cubique F.C.
1	5,3	6	6	7,2	6	12,8
1,5	5,2	6,5	6,5	7,8	6,1	14
3	5,4	6,1	6,2	7,7	6	9,4
4,5	5,6	6,3	6,4	7,8	5,9	6,8
6	5,9	5,8	6,4	7,5	6,1	12,8
7,5	5,8	6,4	6,5	7,6	6,0	12,8
9	5,8	6,3	6	7,6	6	13
10	6	5,9	6	7,7	5,8	12,8
12	5,8	6,4	6,2	7,6	5,9	14
14	6,1	5,9	6,1	7,4	6,1	12,3
16	5,9	6	6,1	7,3	6,2	12,9
18	5,8	6	6,2	7,1	6	12,9
20	6	6,4	6,3	7,6	6	12,8
22	5,8	6,3	6,3	7,6	6	13,5
24	5,8	6,4	6,3	7,6	6	13,6

Interprétation des résultats. — Rapprochons ces résultats de ceux de l'analyse aux rayons X.

1° Les dépôts d'épaisseur inférieure à 220 m μ ne présentent pas la structure cristalline.

Les groupements atomiques composant les dépôts sont formés de couches régulièrement équidistantes. Celles-ci sont formées d'assem-

blages hexagonaux d'atomes au contact. En somme, l'ensemble présente l'aspect d'un réseau à deux dimensions.

Sous l'influence du recuit, les groupements augmentent de dimensions, mais la perméabilité et l'hystérèse ne paraissent guère varier ⁽¹⁾. J'ai montré (chapitre 3) que, dans ces limites d'épaisseur (entre 40 m μ et 220 m μ), le recuit produisait une augmentation de résistance, et que les couches obtenues avaient un coefficient de température négatif.

2° Entre 220 m μ et 360 m μ le recuit fait apparaître une structure : celle du réseau hexagonal.

La perméabilité croît en même temps, légèrement, mais l'hystérèse ne semble pas être très différente de ce qu'elle était avant chauffage, c'est-à-dire très faible. D'ailleurs, suivant certains expérimentateurs, le nickel hexagonal ne serait pas ferromagnétique [20, 21]. Je pourrais donc en conclure que le ferromagnétisme décelé dans mes dépôts pour les épaisseurs inférieures à 360 m μ est dû à des germes isolés de structure cubique à faces centrées (variété ferromagnétique usuelle). Et, comme conséquence importante : que ni la structure hexagonale ni les réseaux plans d'atomes, à deux dimensions, ne sont ferromagnétiques. Mais je peux aussi supposer que les mesures (non précisées) de ces expérimentateurs n'étaient pas assez sensibles pour déceler d'aussi faibles valeurs d'hystérésis.

3° Au-dessus de 360 m μ le recuit fait apparaître, par suite des glissements relatifs des plans d'atomes les uns par rapport aux autres, sous l'influence de l'élévation de température, la structure cubique à faces centrées du nickel usuel.

Avec le réseau à trois dimensions apparaît un ferromagnétisme important, caractérisé par une forte hystérèse et une augmentation de la perméabilité qui passe du simple au double pour des champs compris entre 0 et 24 gauss.

La saturation n'est sûrement pas atteinte à 24 gauss ; elle se produit d'après Sorensen beaucoup plus haut, au delà de 139 gauss, mais je n'ai pas pu l'observer, ne disposant pas d'une puissance assez élevée pour produire un tel champ (signalons que le nickel usuel, compact, de structure identique se sature vers 10 gauss).

Il semble donc très net que l'existence d'un ferromagnétisme important est étroitement liée à celle de la structure cubique.

Rappelons pour terminer qu'avec l'apparition du réseau cristallin se produit une diminution de résistivité.

Il m'est possible, à présent, de donner une interprétation plausible de la courbe C représentant les variations de résistance d'un dépôt initialement non recuit, en fonction de la température (fig. 15).

(1) L'hystérèse est déterminée par l'observation du cycle.

De C en A, la chute de résistance est causée par l'addition des deux phénomènes :

Le premier peu important, est un phénomène de désadsorption de l'hydrogène sous l'influence de l'élévation de température (Je rappelle qu'après recuit les couches sont très peu adsorbantes, alors qu'au départ, elles le sont d'une manière importante).

Le second phénomène consiste dans l'apparition de la cristallisation : les couches atomiques compactes glissent les unes sur les autres sous l'influence de la température et font apparaître une structure cristalline.

Trois hypothèses sont alors possibles :

a) On peut d'abord supposer que la structure cubique se manifeste immédiatement par chauffage de l'état amorphe, et que cette cristallisation est achevée en A, à 310° . A cette température le nickel possède une certaine valeur d'aimantation spontanée et de conductibilité. Si l'on continue à élever la température au-dessus de 310° , on doit s'attendre si la cristallisation est terminée, et l'état électronique stabilisé, à décrire la droite AB' parallèle à la courbe finale C'. C'est-à-dire à suivre la droite représentant les variations d'une résistance obéissant uniquement à la loi d'Ohm. Ce n'est pas ce qui se produit.

Nous avons vu, au moment de l'étude des isothermes de conductibilité, qu'au-dessus de 310° , celles-ci changeaient de sens d'évolution, et prenaient une allure croissante pour toute température arbitraire comprise entre 310° et 360° ; puis, toute évolution cessait au delà du point de Curie (360°) (fig. 14). Il m'est difficile d'imaginer autre chose qu'une action de l'aimantation spontanée pour expliquer l'allure de la portion de courbe AB.

De 310° à 360° , la conductibilité diminue, en même temps que l'aimantation spontanée, ce qui est normal. Mais la différence de pente des courbes AB et C' au-dessous du point de Curie, conduit à supposer qu'au point A, la répartition électronique des couches 3d et 4s n'est pas encore acquise et se forme progressivement de A à B.

b) On peut supposer aussi que la cristallisation cubique n'est pas achevée en A, mais qu'elle se termine entre A et B. La croissance des isothermes entre ces points (310° et 360°) s'expliquant par l'absence complète du phénomène de désadsorption qui se manifestait entre C et A (310°), et par la diminution d'aimantation spontanée au-dessus de 310° .

c) Enfin nous pouvons supposer que la première structure apparaissant de C en A est la structure hexagonale, se transformant au delà de 310° , entre A et B, en structure cubique à faces centrées.

— Seule, une étude aux rayons X des dépôts sous le vide et en fonction de la température pourrait faire prévaloir l'une de ces trois hypothèses. Malheureusement on se heurte là, à de grandes difficultés

techniques (comme celle de ne pas sortir le dépôt de son tube à pulvérisation).

Néanmoins, nous avons pu mettre en évidence une influence très nette des électrons de conductibilité sur le ferromagnétisme. Ceci est conforme aux vues de Dorfman et Kramers qui estiment qu'il serait très utile de faire jouer dans les théories du ferromagnétisme un rôle plus important (sinon prépondérant) aux électrons de conductibilité [81].

Nous avons pu également, vérifier l'importance du nombre de dimensions du réseau pour l'apparition du ferromagnétisme intense.

Théoriquement cette importance fut montrée nettement pour la première fois dans un travail de Bloch sur les propriétés des réseaux à 1, 2 ou 3 dimensions où l'interaction est celle d'Heisenberg (où l'on considère l'échange entre deux atomes libres).

Dans sa théorie, Bloch suppose que le réseau est ferromagnétique et, en effectuant le calcul pour de très basses températures, il déduit que son hypothèse n'est tenable que si le réseau est à trois dimensions. Il déduit même une aimantation, rémanente :

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = 1 - 0,117 \left(\frac{T}{\theta} \right)^{\frac{3}{2}},$$

vérifiée par les mesures de Fallot.

Seulement, ainsi que le fait remarquer Kramers, « en appliquant la méthode de Bloch à la chaîne linéaire d'atomes de Lenz-Ising, on arrive également à des formules pour l'aimantation rémanente, dans le cas d'une, deux ou trois dimensions, quoiqu'on sache que, selon le calcul exact, la chaîne linéaire n'est pas ferromagnétique » !

Expérimentalement, nous avons vu qu'à l'état amorphe les atomes se trouvaient disposés en couches formées d'assemblages hexagonaux. Leurs centres sont à la distance de 2.49 Å qui est exactement la distance dite de ferromagnétisme (Slater, Stoner). Malgré cela, les diverses couches d'atomes ne produisent qu'un ferromagnétisme extrêmement faible, mais néanmoins décelable au cours d'une observation suffisamment sensible.

Sous l'influence de la température, les atomes subissent des rotations de contact, *qui sans modifier leurs distances mutuelles* font apparaître la symétrie cubique : celle-ci est caractérisée par un ferromagnétisme intense que nous avons facilement observé.

Nous savons d'ailleurs théoriquement qu'avec l'apparition de la structure cristalline, la répartition des électrons 3 d et 4 s est différente de ce qu'elle était dans l'atome libre.

En particulier dans la couche 3 d, on trouve 0.6 électrons par atome dont les spins ne sont pas compensés, ce nombre de trous positifs donnant directement une interprétation quantitative du moment atomique [82, 83, 84].

Critique des travaux antérieurs. — Ingersoll et de Vinney (1925) obtinrent par pulvérisation cathodique des lames non ferromagnétiques. Un recuit suffisant faisait apparaître le ferromagnétisme.

Mais leur méthode de mesure, très grossière, consistait à découper le dépôt après projection, en bandes de 5 mm. $\times$ 25 mm. et à le suspendre dans le champ d'un électro aimant donnant 12 000 gauss.

De la lecture des déviations ils déduisaient l'intensité magnétique.

Ces auteurs signalaient, d'ailleurs, le manque de précision de leurs mesures, qui, effectuées dans l'air (absorption), pouvaient de plus, être faussées par l'oxydation du nickel.

L'analyse aux rayons X qu'Hanawalt et Ingersoll firent en 1927 montra bien, après recuit, la structure normale du nickel. Mais ces auteurs affirmèrent aussi l'existence de la même structure avant le recuit. La seule différence résiderait, d'après eux, dans les dimensions de la maille, qui, avant recuit, accuserait une dilatation de plus de 20 o/o sur la valeur normale : $3,52 \text{ \AA}$!

Ceci paraît bien anormal, puisque le Palladium gorgé de centaines de volumes d'hydrogène n'accuse lui-même qu'une dilatation de 3 o/o.

Ainsi que l'admettent eux-mêmes ces physiciens, il me paraît évident que leurs dépôts étaient gorgés d'hydrogène et oxydés en partie (la dilatation de 20 o/o correspond au réseau de l'oxyde, en particulier à l'oxyde de cobalt). Ces résultats sont certainement dus à l'emploi d'une tension de projection trop élevée, et vraisemblablement aussi à un défaut de réduction des cathodes (Hanawalt et Ingersoll n'ont pas dégagé par induction les parties métalliques de leur appareillage). Il est donc très difficile de discuter plus avant de résultats obtenus sur des dépôts non comparables.

Les résultats obtenus par Edwards ne concernent que les propriétés magnétiques de dépôts de nickel et de fer obtenus par distillation à basse pression sur un support d'aluminium.

Bien que le phénomène donnant naissance aux couches, soit de nature différente de celui de la projection cathodique, les résultats d'Edwards paraissent se rapprocher des miens. Cet auteur trouve en effet, avant recuit, un ferromagnétisme, caractérisé par de très petits cycles d'hystérèse, avec des inductions faibles. Mais un chauffage suffisant augmente considérablement la surface de ces cycles ainsi que la perméabilité.

Nos résultats sont concordants, malgré la différence des méthodes (Dans la distillation, en effet, le champ magnétique du filament peut créer une orientation des particules au moment du dépôt, d'où un début de structure qui s'améliore par recuit).

L'auteur n'a malheureusement pas étudié la structure et la conductibilité de ses couches, ce qui interdit de pousser plus loin la comparaison des résultats.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

On trouvera une bibliographie complète des études portant sur les lames minces dans la thèse de A. Féry, parue en novembre 1932.

L'index suivant ne porte donc que sur les travaux ultérieurs.

1. J. KRAMER et H. ZAHM. — *Naturwissensch.*, **20** (1932), 792 et *Zeitsch. f. physik*, **86** (1933), 413.
2. KRAMER. — *Ann. d. physik*, **19** (1937), 37.
3. FADAO FUKURAI. — *Scientific Papers of the Phys. Chem. Research*, **32** (1937), 196.
4. FADAO FUKURAI. — *Scientific*, **34** (1938), 333.
5. R. SUHRMANN et W. BERNDT. — *Phys. Zs.*, **37** (1936), 146.
6. J. KRAMER. — *Ann. d. Physik*, **19** (1934), 37.
7. G. HAAS. — *Ann. d. Physik*, **31** (1938), 245.
8. F. KIRCHNER. — *Z. s. f. Physik*, **76** (1932), 576.
9. A. PRINS. — *Nature*, **131** (1933), 760.
10. R. SUHRMANN et G. BARTH. — *Phys. Zs.*, **35** (1934), 971 ; **36** (1935), 843 ; **103** (1936), 133. — NERNDT. *Naturwiss.*, **25** (1937), 457.
11. P. J. NARINGHUIZEN, D. A. WAS et A. M. KRUTHOF. — *Physica*, **4** (1937), 695.
12. G. TAMMAN. — *Ann. Phys.*, **22** (1936), 73.
13. D. A. WAS. — Proefschrift (Thèse). Amsterdam, 1938.
14. D. A. WAS. — *Physica*, IV, n° 4, avril 1939.
15. Conductibilité électrique des métaux (Congrès Solvay, 1927).
16. Magnétisme (Congrès Solvay, 1932).
17. M. BUSSEN et E. GROSS. — *Zsf. Physik*, **86** (1933), 135.
18. HANAWALT et INGERSOLL. — *Nature*, février 1927.
19. EDWARDS. — *Phys. Review*, V (1927), 29.
20. G. LE CLERC et A. MICHEL. — *C. R.*, **208** (1939), 1583, 1585.
21. G. LE CLERC et H. LEFEBVRE. — *C. R.*, **208** (1939), 1650-1651.
22. DERVICHIAN. — *J. de Phys.*, juillet 1939, 333.
23. DERVICHIAN et M. JOLY. — *Phys.*, juillet 1939, 375.
24. BOSWORTH et RIDEAL. — *Physica*, **4** (1937), 925.
25. HAMAKER. — *Physica*, IV, n° 10 (1937).
26. R. Z. RIEDMILLER. — *Phys.*, **102** (1936), 408.
27. YUKIO SAITO. — *Electrotech. Journ.* (1939), 3.180/5.
28. H. R. MITCHELL. — *Phys. Review*, **53** (1938), 250/6.
29. L. KRAMER. — *Ann. d. Phys.*, **19** (1934), 37.
30. A. B. C. ANDERSON. — Thèse, 1933.
31. ANDERSON et GOETZ. — *Phys. Review*, **45** (1934), 293.
32. A. C. B. LOWELL. — *Proc. Royal Society*, **157** (1936), 311 ; *Nature*, 137-493.
33. C. H. GERMER. — *Phys. Réo* (1939), 56.58/71.
34. G. I. FINCH. — Conf. Bristol, 1937.
35. E. T. S. APPELYARD. — *Proc. Phys. Soc.*, **49** (1937), 118-35.
36. E. T. S. APPELYARD and A. C. B. LOWELL. — *Proc. Roy. Soc.*, A **158** (1937), 718-28.
37. K. FUCHS. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **34** (1938), 100-8.
38. T. FUJIWARA. — Mém. Coll. Sc. Eng. Kyoto, **15** (1932), 31-3.
39. S. OGAWA. — *Sci. Rép. Tohoku Univ.*, **26** (1937), 92, 105.

40. V. VAND. — *Zs. Physik*, **104** (1937), 48-67.
41. A. JAGERSBERGER. — *Zs. Physik*, **87** (1934), 513.
42. A. DEUBNER. — *Annal. Phys. Lpz.*, **20** (1934), 449.
43. R. C. L. BOSWORTH. — *Trans. Faraday Soc.*, **30** (1934), 540.
44. E. TOWNES and D. ROLLER. — *Phys. Review*, **47** (1935), 197.
45. H. Z. MURMAN. — *Phys.*, **89** (1934), 426.
46. M. C. JOHNSON and T. V. STARKEY. — *Proc. Roy. Soc., A*, **140** (1933), 126.
47. A. FÉRY. — *J. Phys. Rad.*, **4** (1933), 301 ; *Ann. Phys.*, **19** (1933), 421.
48. A. COLOMBANI. — *C. R.*, **208** (1939), 795 ; **214** (1942), 794 ; **210** (1940), 47 ; **215** (1942), 17.
49. J. WYART et A. COLOMBANI. — *C. R.*, **215** (1942), 129.
50. A. D. MISENER and J. O. WILHELM. — *Trans. Roy. Soc. Canada*. **29** (1935), 5.
51. A. D. MISENER, J. O. WILHELM and H. G. SMITH. — **29** (1935), 13.
52. V. E. COSLETT. — *Proc. Phys. Soc.*, **49** (1937), 121.
53. J. ZAHMAND KRAMER. — *Zs. Phys.*, **86** (1933), 413.
54. G. HASS. — *Naturwissen*, **25** (1937), 232.
55. G. I. FINCH, C. A. MURISON, N. STUART, G. P. THOMSON. — *Proc. Roy. Soc., A*, **141** (1933), 414.
56. G. I. FINCH and A. W. IKIN. — *Proc. Roy. Soc., A*, **145**, 551 (1934).
57. H. LASSEN. — *Phys. Zs*, **35** (1934), 172.
58. F. KIRCHNER and H. LASSEN. — *Ann. Phys. Lpz.*, **24** (1936), 113.
59. L. BRUCK. — *Ann. Phys. Lpz.*, **26** (1936), 233.
60. W. COCHRANE. — *Proc. Phys. Soc.*, **48** (1936), 723.
61. G. I. FINCH. — *Nature*, London, **138** (1936), 1010.
62. S. TANAKA. — *Rep. Aero. Res. Inst. Tokyo*, **11** (1936), 369.
63. H. MARK, H. MOTZ and J. J. TRILLAT. — *Naturwiss*, **20** (1935), 319.
64. AYLMER, FINCH, S. FORDHAM. — *Trans. Faraday Soc.*, **864** (1936), 32.
65. A. G. QUARRELL. — *Proc. Phys. Soc.*, **49** (1937), 279.
66. FINCH and QUARRELL. — *Proc. Roy. Soc., A*, **141** (1933), 398.
67. R. BEECHING. — *Phil. Mag.*, **22** (1936), 938.
68. H. R. NELSON. — *J. Chem. Phys.*, **5** (1937), 252.
69. J. R. BRISTOW. — *Proc. Phys. Soc.*, **51** (1939), 349/54.
70. O. GOEHE et H. MILMAN. — *Proc. Phys. Soc.*, **51** (1939), 625/50.
71. E. T. S. APPELYARD et J. R. BRISTOW. — *Proc. Roy. Soc.*, **172** (1939), 530/9.
72. BREDIG et ALLOLIO. — *Zs. Phys. Chem.*, **126** (1927), 4.
73. BREDIG et BERKAMPF. — *Zs. Phys. Chem.*, **172** (1931).
74. THOMSON. — *Nature*, **123** (1929), 912.
75. R. SURHMANN et W. BERNDT. — *Zs. f. Phys.*, **115** (1940), 17/46.
76. M. G. FOSTER. — *Phys. Review*, **57** (1940), 42/46.
77. G. P. THOMSON. — *Act. scientif. et Indus.*, n° 212.
78. J. J. TRILLAT. — *Trans. of Faraday Soc.*, **29** (1933), 995/1002.
79. HUME-ROTHERY. — The structure of metals and alloys.
80. Magnetism by Stoner E. C.
81. Institut International de coopération Intellectuelle. Strasbourg, 1939.
82. MOTT. — *Proc. Phys. Soc. London*, **162** (1937), 49.
83. SLATER. — *Phys. Review*, **49** (1936), 537 et 941.
84. FARINEAU. — *Ann. Phys.*, **10** (1938), 20.
85. R. BECKER et W. DÖRING. — *Ferromagnetismus* (Springer Berlin, 1939).
86. Ch. GUILLAUD. — *Thèse*, mars 1943. Gauthiers-Villars.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Semi-conducteurs électroniques.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 12 Juin 1943.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL MONTEL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

GILBERT GIDEL.

